This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

Ankündigung.

Der grossartige Aufschwung, welchen die Naturwissenschaften in unserer Zeit erfahren haben, ist, wie allgemein anerkannt wird, nicht zum kleinsten Maasse durch die Ausbildung und Verbreitung der U a-
torien en
Einric er
Wisse h-
stehen el
hinwei en
Ausbil s
Fehl n
Kenr s
Gebä
1

abgeh en
die g n-
schaft ch
gemac ft
werde bt
und v n
grosse en
nicht te
getrag re
Keime n-
schaft n-
erschö n.
] en
ihrem er
Mathe en
aus de e
(einscl
] or
Dr. A en
werde n-
schaft en
überna e-
matik r.
Groth (München), für Pflanzenphysiologie Prof. Dr. W. Pfeffer (Leipzig), für Chemie Prof. Dr. W. Ostwald (Leipzig).

Chem 3508.79.3

Harvard College Library

BOUGHT WITH THE INCOME

FROM THE BEQUEST OF

PROF. JOHN FARRAR, LL.D.,

AND HIS WIDOW,

ELIZA FARRAR,

FOR

"BOOKS IN THE DEPARTMENT OF MATHEMATICS, ASTRONOMY, AND NATURAL PHILOSOPHY."

13 Oct. 1899.

Erschienen sind bis jetzt aus dem Gebiete der

Chemie und Krystallographie:

Nr. 3. **J. Dalton** u. **W. H. Wollaston,** Abhandlungen zur Atomtheorie. (1803—1808.) Herausgegeben v. W. Ostwald. Mit 1 Tafel. (30 S.) ℳ —.50.

» 4. **Gay-Lussac,** Über das Jod. (1814.) Herausgegeben v. W. Ostwald. (52 S.) ℳ —.80.

» 8. **A. Avogadro** u. **Ampère,** Abhandlungen zur Molekulartheorie. (1811 u. 1814.) Mit 3 Tafeln. Herausgegeben von W. Ostwald. (50 S.) ℳ 1.20.

» 9. **H. Hess,** Thermochemische Untersuchungen. (1839—1842.) Herausg. v. W. Ostwald. (102 S.) ℳ 1.60.

» 22. **Woehler** u. **Liebig,** Untersuchungen üb. d. Radikal d. Benzoesäure. (1832.) Herausg. von Herm. Kopp. Mit 1 Taf. (43 S.) ℳ 1.—.

» 26. **Justus Liebig,** Über die Constitution der organischen Säuren. (1838.) Herausgegeben von Herm. Kopp. (86 S.) ℳ 1.40.

» 27. **Robert Bunsen,** Untersuchungen über die Kakodylreihe. (1837—1843.) Herausgegeben von Adolf von Baeyer. Mit 3 Figuren im Text. (148 S.) ℳ 1.80.

» 28. **L. Pasteur,** Über die Asymmetrie bei natürlich vorkommenden organischen Verbindungen. (1860.) Übers. u. herausg. von M. u. A. Ladenburg. (36 S.) ℳ —.60.

» 29. **L. Wilhelmy,** Über das Gesetz, nach welchem die Einwirkung der Säuren auf den Rohrzucker stattfindet. (1850.) Herausgegeben von W. Ostwald. (47 S.) ℳ —.80.

» 30. **S. Cannizzaro,** Abriss e. Lehrganges der theoret. Chemie, vorgetr. an d. k. Universität Genua. (1858.) Übersetzt von Dr. Arthur Miolati aus Mantua. Herausgegeben von Lothar Meyer. (61 S.) ℳ 1.—.

» 34. **R. Bunsen** u. **H. E. Roscoe,** Photochemische Untersuchungen. (1855—1859.) Erste Hälfte. Herausgegeben v. W. Ostwald. Mit 13 Figuren im Text. (96 S.) ℳ 1.50.

» 35. **Jacob Berzelius,** Versuch, die bestimmten und einfachen Verhältnisse aufzufinden, nach welchen die Bestandtheile der unorgan. Natur mit einander verbunden sind. (1811—1812.) Herausgegeben von W. Ostwald. (218 S.) ℳ 3.—.

» 38. **R. Bunsen** und **H. E. Roscoe,** Photochemische Untersuchungen. (1855—1859.) Zweite Hälfte. Herausgegeben von W. Ostwald. Mit 18 Figuren im Text. (107 S.) ℳ 1.60.

» 42. **A. v. Humboldt** u. **J. F. Gay-Lussac,** Abhandlungen. üb. d. Volumgesetz gasförm. Verbindungen. Herausg. v. W. Ostwald. (42 S.) ℳ —.60.

» 45. **Humphry Davy,** Electrochemische Untersuchungen. Vorgelesen in der königl. Societät zu London als Bakerian Lecture am 20. November 1806 und am 19. November 1807. Herausgegeben von W. Ostwald. Mit 1 Tafel. (92 S.) ℳ 1.20.

» 58. **Carl Wilhelm Scheele,** Chemische Abhandlung von der Luft und dem Feuer. (1777.) Herausgegeben von W. Ostwald. Mit 5 Textfiguren. (112 S.) ℳ 1.80.

Nr. 66. **J. W. Doebereiner** und **Max Pettenkofer**, Abhandlungen über die Anfänge des natürlichen Systemes der chemischen Elemente, nebst einer geschichtlichen Übersicht der Weiterentwickelung der Lehre von den Triaden der Elemente. Herausgegeben von Lothar Meyer. (34 S.) ℳ —.60.

» 68. **Lothar Meyer** und **D. Mendelejeff**, Abhandlungen über das natürliche System der chemischen Elemente. (1864—1869 und 1869—1871.) Hrsgeg. v. Karl Seubert. Mit 1 Tafel. (134 S.) ℳ 2.40.

» 72. **G. Kirchhoff** und **R. Bunsen**, Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen. (1860.) Herausgegeben von W. Ostwald. Mit 2 Tafeln und 7 Figuren im Text. (74 S.) ℳ 1.40.

» 74. **Claude Louis Berthollet**, Untersuchungen über die Gesetze der Verwandtschaft. (1801.) Herausg. von W. Ostwald. (113 S.) ℳ 1.80.

» 75. **Axel Gadolin**, Abhandlung über die Herleitung aller krystallographischer Systeme mit ihren Unterabtheilungen aus einem einzigen Prinzipe. (Gelesen den 19. März 1867.) Deutsch herausgegeben von P. Groth. Mit 26 Textfiguren und 3 Tafeln. (92 S.) ℳ 1.50.

» 88. **Joh. Friedr. Christian Hessel**, Krystallometrie oder Krystallonomie und Krystallographie, auf eigenthümliche Weise und mit Zugrundelegung neuer allgemeiner Lehren der reinen Gestaltenkunde, sowie mit vollständiger Berücksichtigung der wichtigsten Arbeiten und Methoden anderer Krystallographen. (1830.) Erstes Bändchen. Mit 8 Tafeln. Herausgegeben von E. Hess. (192 S.) ℳ 3.—.

» 89. —— —— (1830.) Zweites Bändchen. Mit 3 Tafeln. Herausgegeben von E. Hess. (165 S.) ℳ 2.80.

» 92. **H. Kolbe**, Über den natürlichen Zusammenhang der organischen mit den unorganischen Verbindungen, die wissenschaftliche Grundlage zu einer naturgemässen Classification der organischen chemischen Körper. (1859.) Herausgegeben von Ernst von Meyer. (42 S.) ℳ —.70.

» 94. **E. Mitscherlich**, Über das Verhältniss zwischen der chemischen Zusammensetzung und der Krystallform arseniksaurer und phosphorsaurer Salze. (1821.) Herausgegeben von P. Groth. Mit 35 Figuren im Text. (59 S.) ℳ. 1.—

» 98. —— Ueber das Benzin und die Verbindungen desselben. (1834.) Herausgegeben von J. Wislicenus. (39 S.) ℳ —.70.

»104. **C. M. Guldberg** und **P. Waage**, Untersuchungen über die chemischen Affinitäten. Abhandlungen aus den Jahren 1864, 1867, 1879. Uebersetzt und herausgegeben von R. Abegg. Mit 18 Tafeln. (182 S.) ℳ 3.—.

Untersuchungen

über die

CHEMISCHEN AFFINITÄTEN.

Abhandlungen

aus den Jahren 1864, 1867, 1879

von

Cato Maximilian Peter
C. M. GULDBERG und P. WAAGE.

Uebersetzt und herausgegeben

von

R. Abegg.

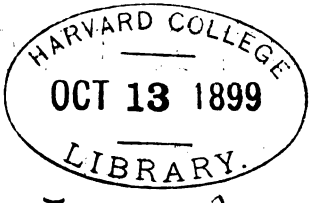
Mit 18 Tafeln.

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1899.

Chem 3508.79.3



Farrar fund
(104-108)

Abhandlungen*)

aus den

Forhandlinger i Videnskabs-Selskabet i Christiania 1864.

---

[35] Herr *Waage* trug eine von ihm und Herrn *Guldberg* ausgeführte Arbeit vor:

Studien über die Affinität. I.

Die Theorien, welche bisher in der Chemie in Bezug auf die Wirkungsweise der chemischen Kräfte geltend gemacht sind, werden von allen Chemikern als unzufriedenstellend anerkannt. Dies gilt sowohl von der elektrochemischen, wie der thermochemischen Theorie; und es darf wohl überhaupt als zweifelhaft angesehen werden, ob man mit Hülfe der Elektricitäts- und Wärmeentwickelungen, welche die chemischen Processe begleiten, jemals die Gesetze wird finden können, nach denen die chemischen Kräfte wirken.

Wir haben deshalb eine directere Methode zur Bestimmung der Wirkungsweise dieser Kräfte zu finden gesucht, und wir glauben, in einer quantitativen Untersuchung über die gegenseitige Einwirkung der verschiedenen Stoffe einen Weg eingeschlagen zu haben, welcher am sichersten und natürlichsten zum Ziele führen wird. Wir fühlen uns gedrungen hervorzuheben, dass die im Sommer 1862 veröffentlichten Arbeiten von *Berthelot* und *S. Giles* über die Esterification zum wesentlichen Theil uns veranlasst haben, gerade diese Methode zu wählen.

Unsere Arbeit, welche im Herbst 1862 begonnen wurde und ungefähr 300 quantitative Untersuchungen umfasst, hat

*) Original norwegisch.

uns zu einer bestimmten Auffassung der chemischen Processe geführt, sowie dazu, eine neue Theorie und bestimmte Gesetze aufzustellen, die wir hier in Kürze voranstellen wollen, um sie darauf theils mit unseren eignen, theils mit den Versuchen anderer Chemiker zu belegen.

[Es folgt [35, 36] die in der Abhandlung von 1867 § 4 wiederkehrende Eintheilung der chemischen Verbindungen in vollkommene und unvollkommene, und die Classification der Reactionen in einfache (Addition, Spaltung, Substitution) und zusammengesetzte. Ferner wird darauf aufmerksam gemacht, dass zwei entgegengesetzte Reactionen sich oft unter annähernd gleichen Umständen einstellen.]

[37] Wir haben oben hervorgehoben, dass bei jedem Paar von einfachen chemischen Processen sich zwei Kräfte geltend machen, nämlich eine vereinigende und eine zersetzende oder eine agirende und eine reagirende, und wir halten es für unumgänglich nothwendig, diese Kräfte im Zusammenhang zu betrachten, wenn man einen quantitativen Ausdruck für dieselben finden will.

[Es folgen Belege für die Existenz solcher reciproker Reactionen, wie in § 4 der Abhandlungen 1867.]

[38] Um die Grösse der chemischen Kräfte bestimmen zu können, halten wir es nun für nothwendig, die chemischen Processe stets unter solchen Bedingungen zu untersuchen, dass deren beide entgegengesetzten Richtungen gleichzeitig zum Vorschein kommen. Hat man zunächst unter diesen Bedingungen einen quantitativen Ausdruck für die Grösse dieser Kräfte zwischen den verschiedenen Stoffen gefunden, so ist die nächste Frage, die Gesetze zu finden, nach denen die äusseren Umstände (z. B. Temperatur und Löslichkeit) diese Kräfte modificiren, und erst dann ist man im Stande, das Resultat der Wirkung der chemischen Kräfte unter beliebigen Verhältnissen für beliebige Stoffe voraus zu bestimmen.

Halten wir demgemäss fest, dass sich bei einem gegebenen chemischen Process zwei entgegengesetzte Kräfte geltend machen, die eine, welche neue Stoffe zu bilden strebt, die andere, welche strebt, die ursprünglichen Verbindungen aus den neuen zurückzubilden, so ist es einleuchtend, dass, wenn diese Kräfte in dem chemischen Process gleich gross werden, dann das System im Gleichgewicht ist. Dass unter denselben Bedingungen derselbe Gleichgewichtszustand [39] herauskommt, ob man im Process den einen oder anderen Weg geht, liegt in der Natur der Sache.

Nachdem wir nun angedeutet haben, wie die chemischen Processe unserer Anschauung nach aufzufassen sind, wollen wir dazu übergehen, die Gesetze zu entwickeln, nach welchen die chemischen Kräfte in der zweiten Art einfacher chemischer Processe wirken, die wir oben Substitutionsprocesse benannt haben.

Indem wir uns theils auf die früher von anderen Chemikern ausgeführten Versuche, theils auf unsere eigenen stützen, und geleitet von der oben entwickelten Anschauung über den Mechanismus der chemischen Processe sprechen wir folgende zwei Gesetze aus, nämlich das Gesetz von der Wirkung der Massen und das Gesetz von der Wirkung des Volums, aus welchen dann die Gleichgewichtsbedingungen für die im System wirkenden Kräfte hergeleitet werden.

1.

Wirkung der Massen.

Die Substitutionskraft ist unter im übrigen gleichen Verhältnissen direct proportional dem Product der Massen, nachdem jede in eine bestimmte Potenz erhoben ist.

Werden die Mengen der beiden aufeinander wirkenden Stoffe mit M und N bezeichnet, so ist die Substitutionskraft für diese

$$\alpha(M^a N^b).$$

Die Coefficienten α, a und b sind Constanten, die unter im übrigen gleichen Verhältnissen allein von der Natur der Stoffe abhängen.

2.

Wirkung des Volums.

Wenn dieselben Massen der wirkenden Stoffe sich in verschiedenen Volumina befinden, so ist die Wirkung dieser Massen umgekehrt proportional dem Volum.

Bezeichnet wie oben M und N die Menge der beiden Stoffe und ist das gesammte Volum des Systems in zwei verschiedenen Fällen V und V', so wird die Substitutionskraft im einen Falle ausgedrückt durch $\alpha\left(\frac{M}{V}\right)^a\left(\frac{N}{V}\right)^b$ und im anderen durch $\alpha\left(\frac{M}{V'}\right)^a\left(\frac{N}{V'}\right)^b$.

[40] 3.

Die Gleichgewichtsgleichung.

Geht man von dem allgemeinen System aus, welches die vier wirksamen Stoffe in willkürlichem Verhältniss enthält, und bezeichnet die Mengen dieser Stoffe, nach dem zweiten Gesetz auf das gleiche Volum reducirt, mit p, q, p′ und q′, so wird, wenn der Gleichgewichtszustand eingetreten ist, eine gewisse Menge x der beiden ersten Stoffe umgewandelt sein. Die Mengen, die einander im Gleichgewicht halten, sind folglich $p-x$, $q-x$ und $p'+x$, $q'+x$. Dem Gesetz über die Massenwirkung zufolge ist die Actionskraft für die beiden ersten Stoffe $\alpha(p-x)^a(q-x)^b$ und die Reactionskraft für die zwei letzteren $\alpha'(p'+x)^{a'}(q'+x)^{b'}$. Da Gleichgewicht besteht, ist:

$$\alpha(p-x)^a(q-x)^b = \alpha'(p'+x)^{a'}(q'+x)^{b'}.$$

Hieraus wird dann x gefunden, und man kann somit für ein beliebiges System der gegebenen Stoffe die Mengen berechnen, welche umgewandelt werden. Wie man aus der Gleichung sieht, sind von den sechs Coefficienten nur vier unabhängige; diese sind dann durch Versuch zu bestimmen, indem man bei verschiedenen Mengen der vier Stoffe die umgewandelte Menge x bestimmt, wenn der Gleichgewichtszustand erreicht ist.

Dass ein chemischer Process, wie so oft in der Chemie der Fall ist, nur in einer Richtung vor sich zu gehen scheint, indem entweder eine vollständige oder gar keine Substitution stattfindet, geht gleichfalls aus unserer Formel hervor. Da nämlich die wirksamen Kräfte nicht proportional den Massen selbst, sondern einer Potenz derselben, so braucht das Verhältniss der Exponenten nicht besonders gross zu sein, damit die nicht umgewandelte oder umgewandelte Menge so klein wird, dass sie sich mit unseren gewöhnlichen analytischen Methoden nicht nachweisen lässt. In einer unten zu besprechenden Versuchsreihe zeigt sich z. B., dass schon, wenn das Verhältniss der Exponenten wie 1 : 150 wird, die umgewandelte Menge nur $^1/_{1000}$ % ist; in diesem Fall zeigt natürlich das Experiment, dass keine Umwandlung stattfindet.

In der Regel wird die umgewandelte Menge x nicht durch einen einzigen Versuch bestimmt werden können. Mathematisch gesprochen wird nämlich in der Regel der Gleichgewichtszustand

nicht erreicht, ehe nicht die Einwirkung [41] unendlich lange Zeit gedauert hat. Indess wird man durch Bestimmung der zu verschiedenen Zeiten bei Einwirkung der gleichen Massen umgesetzten Mengen sehen können, welchem Grenzwerth diese Menge sich nähert. Wählt man die Versuche so, dass man sich dieser Grenze von den beiden entgegengesetzten Seiten nähert, z. B. sowohl durch Ausgehen von p und q wie von p′ und q′, so erhält man noch schärfere Resultate. Dieser Umstand hat uns dazu genöthigt, in unserer Versuchsreihe eine grosse Zahl Grenzbestimmungen für verschiedene Stadien des Processes zu machen, ohne dass wir indess bereits im Besitz genügenden Materials wären, um die Gesetze zu finden, nach denen die Geschwindigkeit des Processes vor sich geht. Auch den Einfluss der Temperatur auf den Gleichgewichtszustand haben wir in einer grossen Anzahl von Versuchen studirt. Die Resultate dieser Untersuchungen, mit denen wir noch beschäftigt sind, möchten wir uns später erlauben der Gesellschaft mitzutheilen.

[Es folgt die Berechnung der Versuche über Esterbildung von *Berthelot* und *P. de St. Giles*, eigener über $BaSO_4 + K_2CO_3$, und solcher von *Scheerer* über $SiO_2 + Na_2CO_3$, welche sämmtlich im dritten Theil der Abhandlung von 1867 nach der inzwischen vereinfacht weiter entwickelten Theorie neu berechnet wurden.

Die Berechnungen werden auf weiteres Material ausgedehnt in einer zweiten Mittheilung:]

Herr *Waage* theilte einige weitere *Versuche zur Bestimmung der Gesetze für die Affinität* mit. *II.*

Forhandl. i Vidensk.-Selsk. i Christiania, 1864, S. 92;

ibid. S. 111—120:

[111] Herr Cand. *Guldberg* hielt einen Vortrag

Ueber die Gesetze für die Affinität. III

speciell den Einfluss der Zeit auf die chemischen Processe.

[112] Ueber den Einfluss der Zeit.

Wir haben schon früher besprochen, dass die Kraft, mit der zwei Stoffe A und B streben, die beiden neuen Stoffe A′ und B′ durch gegenseitige Substitution ihrer Bestandtheile zu bilden, durch $\alpha M^a N^b$ ausgedrückt wird, wenn man unter M und N die Mengen der beiden Stoffe A und B versteht. Wir haben auch gezeigt, wie diese Massenwirkung in der chemischen

Statik zur Anwendung kommt. Es liegt nun nahe anzunehmen, dass diese Kraft ein Maass für die Menge von A und B ist, die in der Zeiteinheit in A′ und B′ umgewandelt wird. Damit können wir Probleme lösen, die der chemischen Dynamik angehören, oder mit anderen Worten, wir können den Einfluss der Zeit auf die chemischen Reactionen untersuchen. Eine jede chemische Reaction braucht zu ihrer Vollendung eine längere oder kürzere Zeit; diese Erscheinung ist den Chemikern genugsam bekannt, und man ist gleichfalls mit mehreren der Umstände bekannt, welche Einfluss auf die Geschwindigkeit besitzen, mit der die Reaction vor sich geht. So ist es allgemein, dass erhöhte Temperatur die Reaction beschleunigt, während eine Vergrösserung des Volums die Geschwindigkeit vermindert, u. s. w.

Denken wir uns zwei Stoffe A und B, deren Mengen ursprünglich p und q sind; und nehmen wir an, dass nach der Zeit t eine Menge x von diesen umgewandelt sei, dann ist die übrig gebliebene Menge $p - x$ und $q - x$, und die Kraft, mit der diese aufeinander einwirken, ist proportional $(p-x)^a(q-x)^b$. Versteht man nun mit Geschwindigkeit das Verhältniss zwischen der in einer unendlich kurzen Zeit umgewandelten Menge und dieser Zeit, so ist

$$(1) \qquad v = \frac{dx}{dt} = k(p-x)^a(q-x)^b.$$

Wenn nun die beiden neu entstandenen Stoffe A′ und B′ keine Einwirkung auf einander haben, so gilt Formel (1) und löst die Aufgabe über den Einfluss der Zeit auf die Reaction.

Wenn dagegen die beiden neuen Stoffe A′ und B′ aufeinander wirken und A und B bilden, wie in unseren früheren Abhandlungen besprochen, dann ist, wenn ihre Menge ursprünglich p′ und q′ war, die Geschwindigkeit, mit der sie A und B zu bilden streben, $v' = \frac{dx'}{dt} = [113]\ \alpha k(p'+x)^{a'}(q'+x)^{b'}$; und die wirkliche Geschwindigkeit, mit der A′ und B′ gebildet werden, ist die Differenz dieser beiden, also:

$$(2) \qquad v = \frac{dx}{dt} = k[(p-x)^a(q-x)^b \div \alpha(p'+x)^{a'}(q'+x)^{b'}].$$

Wenn x den Grenzwerth ξ annimmt, wo Gleichgewicht eintritt, so ist $v = 0$.

Gleichung (1) können wir auf den Fall ausdehnen, dass einfach zwei Stoffe aufeinander einwirken und zwei neue Stoffe A′ und B′ bilden, ohne dass eine gegenseitige Substitution stattfindet.

Diese Gleichung (1) zeigt uns, wie wichtig der Einfluss der Zeit für das Studium der Coefficienten a und b ist. In den Fällen beispielsweise, wo eine zurückgehende Substitution nicht stattfindet (z. B. Zink + Salzsäure) kann kein Gleichgewicht zwischen den chemischen Kräften sich herstellen, also auch keine Gleichgewichtsgleichung aufgestellt werden; dagegen kann die Grösse der Kräfte mittels der Zeit untersucht werden.

Mit Rücksicht auf die Grösse der Zeit für die Vollendung der Reaction zeigt (1), dass dieselbe sowohl endlich wie unendlich sein kann, je nach der Grösse der Coefficienten.

Wir halten es indess nicht für am Platze, hier diese Gleichungen weiter zu discutiren; wir wollen ihre Anwendung für einzelne Versuchsreihen zeigen und sie dort des näheren behandeln.

[Die Gleichungen werden nun an mehreren Versuchsreihen geprüft; infolge des hier angenommenen complicirten »potenzirten« Massenwirkungsgesetzes (S. [39] 5) erweist sich die Differentialgleichung als nicht allgemein integrabel; die Näherungslösungen erweisen sich als geeignet zur Darstellung der Beobachtungen. Die Versuchsserien werden in der Programm-Abhandlung 1867 mit Hülfe der dort adoptirten einfacheren Form des Massenwirkungsgesetzes neu berechnet.]

Die vorstehenden frühesten zusammenfassenden Veröffentlichungen von *Guldberg* und *Waage* gewissermaassen als Einleitung für die beiden folgenden grossen und umfassenderen Abhandlungen vorauszuschicken, hielt der Herausgeber nicht nur deshalb für geboten, weil daraus hervorgeht, dass die Affinitätstheorie bereits 1864 in ihren wesentlichsten Zügen erkannt und veröffentlicht war, sondern es bietet auch der Vergleich der drei Entwickelungsstadien der Theorie, wie sie hier und in den beiden folgenden grossen Abhandlungen repräsentirt sind, in ihrem Fortschritt vom Complicirten zu immer klarerer Einfachheit, ein selbständiges Interesse.

Untersuchungen
über die
CHEMISCHEN AFFINITÄTEN*).

Von

C. M. Guldberg und **P. Waage**

Professor der angewandten Mathematik an der Königlichen Artillerie- und Ingenieurschule von Norwegen.

Professor der Chemie und Director des chemischen Laboratoriums der Königlichen Universität von Norwegen.

Universitätsprogramm für das I. Semester 1867.

Christiania.
Druckerei von Brögger & Christie.
1867.

Erster Theil.
Theorie der Affinitäten.

§ 1.

Die erste vollständige Theorie der chemischen Affinität wurde im Jahre 1775 von dem schwedischen Chemiker *Bergman* entwickelt. Schon in dieser Epoche hatte das Wort »Affinität« seinen ursprünglichen Sinn verloren, und man betrachtete, ebenso wie jetzt, die Affinität als die Kraft, welche die Verbindung chemisch verschiedenartiger Stoffe hervorbringt und sie in dieser Verbindung festhält. *Bergman* ersetzt stets »Affinität« durch das Wort Attraction.

Eine gedrängte Darstellung der *Bergman*'schen Theorie ist die folgende:

Alle Stoffe üben aufeinander Attraction aus; die Grösse dieser Attraction lässt sich durch eine bestimmte Zahl ausdrücken. Die verschiedenen Stoffe haben verschiedene Attraction auf ein und denselben Stoff. Wenn der Stoff A eine grössere Attraction auf den Stoff B als auf den Stoff C hat, so

*) Original französisch.

verdrängt B den Stoff C aus seiner Verbindung mit A, oder $AC + B = AB + C$.

Auf dieser letzteren Hypothese beruhen die Affinitätstabellen, die *Bergman* gegeben hat.

Der *Bergman*'schen Theorie gemäss haben ersichtlicherweise Unlöslichkeit, Flüchtigkeit und Masse der Stoffe keinerlei Einfluss auf die chemische Reaction. In den Jahren 1801—1803 entwickelte der hervorragende französische Chemiker *Berthollet* eine der *Bergman*'schen gerade entgegengesetzte Theorie der Affinität.[1]) Nach *Berthollet* haben alle Stoffe Affinität zu einander; die Grösse derselben ist für die verschiedenen Stoffe verschieden und hängt wesentlich von der Cohäsion (Unlöslichkeit) und Flüchtigkeit (Elasticität der Gase) ab; die Stoffe reagiren nur auf einander, wenn ihre kleinsten Theile in inniger Berührung (z. B. in Lösung) sind; die chemische Einwirkung eines Stoffes auf einen anderen hängt von den Affinitäten und den Massen der beiden Stoffe ab; ein Stoff entzieht sich der chemischen Einwirkung, sobald er in unlöslichem Zustande ausfällt oder Gasform annimmt.

Nehmen wir drei Stoffe A, B und C an, von denen A Affinität zu B und C hat, so muss nach der Theorie von *Berthollet* der Stoff A sich zwischen B und C vertheilen und man hat gleichzeitig die vier Stoffe AB, AC, B und C.

Diese Vertheilung von A zwischen B und C findet im Verhältniss der Affinitäten und Massen der Stoffe statt.

Wir wissen nicht, ob *Berthollet* eine mathematische Beziehung zu den Massen der Stoffe aufgestellt hat. Man wird jedenfalls in den Lehrbüchern der Chemie die Annahme finden, dass die Vertheilung proportional den Massen von B und C und der Grösse ihrer Affinitäten ist. Wir haben jedoch dieses Gesetz in denjenigen Werken *Berthollet*'s, die wir zu Gesicht bekommen, nicht gefunden; wir können im Gegentheil folgende Stelle *Berthollet*'s*) citiren, die dem oben erwähnten Gesetz direct widerspricht:

[2] »Eine Betrachtung, welche zunächst Aufmerksamkeit beanspruchen dürfte, ist die, dass man beim Vergleich der Affinitäten nothwendig bei allen Versuchen die gleichen Verhältnisse aller der Substanzen verwenden müsste, die man

*) Annales de chimie, p. 153. An IX.

successive aufeinander wirken liesse; denn wenn das Verhältniss sich ändert, so bleibt auch das Product der Einwirkung nicht mehr das nämliche und die Affinität wird nicht mehr durch dieselbe Zahl dargestellt. Ich will diese Beobachtung durch ein Beispiel deutlicher machen.

Es möge die Zahl 100 Kali vorstellen, welches durch 100 Theile Schwefelsäure neutralisirt sein soll, und ich lasse damit 100 Theile Natron concurriren: angenommen, es findet sich nach der Einwirkung, dass das Kali 60 Theile Säure, das Natron 40 Theile genommen hat, so schliesse ich, dass die Affinitäten dieser beiden Basen gegenüber der Schwefelsäure sich wie 60 zu 40 verhalten: aber es sind noch 40 Theile unverbundenen Kalis übrig, welche in Wahrheit weiterwirken und durch ihre Wirkung mit zur Vertheilung der Säure beitragen, so dass, wenn diese Menge geändert wird, das Product auch nicht mehr dasselbe bleiben kann. Wenn ich anstatt 100 Theile Kali und 100 Theile Natron nur 80 Theile von jedem nehme, so werde ich als nichtverbundenen Antheil von Kali 20 und von Natron eine andere Menge finden, doch so, dass nun die Kräfte, welche diese beiden Antheile ausüben, nicht mehr im früheren Verhältniss stehen, woraus hervorgeht, dass die beiden Neutralisationen nicht im Verhältniss 60 zu 40 stehen können.«[1])

Nach der Theorie von *Berthollet* findet die vollständige Verbindung von A und B immer nur dann statt, wenn der Stoff AB unlöslich oder gasförmig ist, denn in diesen beiden Fällen tritt keine Einwirkung zwischen AB und C ein.

Daher giebt Salpetersäure, Schwefelsäure und Baryt stets Baryumsulfat, weil dieses Salz unlöslich ist; Salpetersäure, Kohlensäure und Kali geben stets Kaliumnitrat, weil Kohlensäure ein Gas ist.

Indessen genügt keine dieser Theorien, um alle chemischen Reactionen zu beschreiben. Es giebt Thatsachen, die sich nur nach der *Bergman*'schen Theorie, andere, die sich nur nach der *Berthollet*'schen erklären, schliesslich solche, die nach keiner von beiden verständlich sind.

§ 2.

Es giebt also noch keine vollständige Theorie der chemischen Affinitäten.

Nach unserer Ansicht muss man in dem Umstand, dass

man noch keine brauchbare Methode zur Bestimmung der Grösse der Affinität gefunden hat, die Hauptursache dieses Fehlens einer allgemeinen Theorie suchen. Die von *Bergman* angewandte Methode ist auf folgende Hypothese gegründet, die in den Lehrbüchern noch häufig zur Erklärung der chemischen Reactionen angenommen wird. »Wenn der Stoff B den Stoff C aus einer Verbindung mit A unter Bildung der neuen Verbindung AB verdrängt, so ist die Affinität zwischen A und B grösser als zwischen A und C.«

Wir halten diese Hypothese für unzulässig. Das Resultat der Reaction zwischen B und AC hängt nicht nur von den Affinitäten zwischen A und C sowie A und B ab, sondern noch von mehreren anderen Kräften, von denen einige durch die Nebenumstände der Reaction bestimmt sind.

So wird die Reaction durch die Kraft, welche zwischen B und C, zwischen B und AC und zwischen C und AB wirkt, geändert; ferner wird das Lösungsmittel, wenn die Reaction in Lösung stattfindet, grossen Einfluss ausüben; endlich sind die Mengen der Stoffe zu berücksichtigen. Das Resultat ist also nothwendigerweise eine Function mehrerer Veränderlicher und das Problem ist sehr viel complicirter, als es die Theorien von *Bergman* und von *Berthollet* angenommen haben. Wir wollen einige Beispiele anführen, um diese Thatsache zu erläutern.

Angenommen, es reagire ein einfacher Stoff auf einen binären, z. B. Sauerstoff auf Zinksulfid. In diesem Fall hängt die Bildung des Zinkoxyds nicht allein ab von der Differenz der Affinitäten des Zinks zum Sauerstoff und zum Schwefel; die Affinität des Schwefels auf den Sauerstoff übt auch ihrerseits einen Einfluss aus, was man aus der Thatsache ersieht, dass sich schwefelige Säure gleichzeitig mit dem Zinkoxyd bildet. Ferner wird die schwefelige Säure Affinität zum Zinkoxyd besitzen; schliesslich ist es möglich, dass das Zinksulfid Affinität zum Schwefel und das Zinkoxyd eine solche zum Sauerstoff hat.

[3] Die Versuche von *Regnault**) über die Vorgänge zwischen Metallen und Wasserdampf liefern einen schlagenden Beweis für diese Annahme, nach welcher die Differenz zwischen nur zwei Kräften nicht zur Erklärung der chemischen Reaction

*) Ann. de chimie et de physique, tome 62.

genügt; im Gegentheil modificiren die Temperatur und die Massen der Stoffe das Resultat der Reaction wesentlich.

Regnault hat gezeigt, dass bei bestimmter Temperatur Metalle durch Wasserdampf oxydirt und bei einer anderen Temperatur die gebildeten Oxyde durch den Wasserstoff vollständig reducirt werden. Er hat sogar gefunden, dass bei ein und derselben Temperatur ein Metall durch den Wasserdampf oxydirt und dies Oxyd durch den Wasserstoff reducirt werden kann; der Sinn der Reaction richtet sich nach den Mengen von Wasserdampf und von Wasserstoff.

Analoge Resultate wird man für die Einwirkung vieler Metalle auf Schwefelwasserstoff und deren Sulfide auf Wasserstoff finden; ebenso für die Einwirkung vieler Metallchloride auf Schwefelwasserstoff und der entsprechenden Sulfide auf Chlorwasserstoffsäure; ebenso für die vieler Metalloxyde auf Schwefelwasserstoff und der entsprechenden Sulfide auf Wasserdampf.

Es ist ersichtlich, dass in den angeführten Beispielen die Hypothese von *Bergman* keinerlei Entscheid über die Affinität liefert.

Als Beispiel einer Reaction, in der das Lösungsmittel seinen Einfluss auf das Resultat ausübt, wollen wir die Einwirkung von Kali auf Calciumcarbonat anführen; in diesem Fall hängt die Bildung von Kaliumcarbonat von der Wassermenge ab.

Ausserdem wollen wir die Einwirkung der Essigsäure und Kohlensäure auf Kali in alkoholischer Lösung erwähnen.

Diese Thatsachen, welche wir durch eine Menge anderer vervollständigen könnten, ergeben mit Nothwendigkeit, dass das Resultat einer chemischen Reaction nicht allein von den Affinitäten zwischen den reagirenden Stoffen abhängt, sondern dass noch andere Factoren vorhanden sind, welche einen grossen Einfluss auf dies Resultat ausüben.

§ 3.

Man hat eine andere Methode gesucht, um die Grösse der Affinität zu bestimmen: man hat die während der chemischen Reaction entwickelte Wärme gemessen. Das Studium dieser Wärmetönungen bildet einen Specialzweig der Chemie, nämlich die chemische Wärmetheorie.

Die Resultate dieser Theorie lassen sich in folgender Weise aussprechen:

Jede Molekel eines Körpers besitzt eine bestimmte latente Wärme, die für die Existenz der Molekel unumgänglich ist. Wenn zwei Molekeln sich zu einer neuen vereinigen, so wird eine bestimmte Menge Wärme entwickelt oder absorbirt, und deren Grösse ist gleich der Differenz zwischen den molekularen Wärmen der ursprünglichen Stoffe und der molekularen Wärme der Verbindung. Bezeichnen wir die molekulare Wärme eines Stoffes A mit f(A) und nehmen an, dass die beiden Stoffe A und B sich zu AB verbinden, dann ist die entwickelte oder absorbirte Menge $= f(A) + f(B) - f(AB)$.

Wenn zwei Molekeln sich direct vereinigen können, ist es nothwendig, dass eine Wärmeentwickelung während der Reaction stattfindet, oder dass $f(A) + f(B) > f(AB)$ sei.

Die letztere Hypothese dürfte uns ein Mittel geben, das uralte Problem der Aufstellung von Affinitätstabellen zu lösen.

Auf die Frage: vertreibt der Stoff B den Stoff C aus seiner Verbindung mit A, kann man bejahend antworten, falls $f(A) + f(B) - f(AB) > f(A) + f(C) - f(AC)$ gilt, oder mit andern Worten, falls A und B durch ihre Verbindung mehr Wärme entwickeln als A und C.

Die angeführten Hypothesen der chemischen Wärmetheorie zeigen uns nichtsdestoweniger, dass diese Theorie noch in ihrem Anfangsstadium sich befindet; die Wärmeentwickelung während der Reactionen hängt nicht nur von den molekularen Wärmen der reagirenden Stoffe ab, sondern, ebenso wie das Resultat der Reaction, [4] von den Umständen, unter denen die Reaction verläuft. Die Erfahrung bestätigt dies, und die angeführte Hypothese fordert es; denn wenn die Umstände das Resultat der Reaction ändern können, so führen sie auch gleichzeitig nothwendigerweise Aenderungen in der entwickelten Wärme herbei.

Weitere Studien auf diesem Gebiete der Chemie werden zweifellos neue Gesichtspunkte für die chemischen Kräfte ergeben; aber es wird trotzdem stets eine grosse Klasse von Reactionen verbleiben, der man niemals mit Hülfe der Wärme wird beikommen können, nämlich die Reactionen, bei welchen die Wärmeentwickelung gleich Null ist. Dies ist der Fall bei den meisten Reactionen, die in dieser Arbeit behandelt werden sollen, und deren Typus durch die Reaction zwischen Kaliumcarbonat und Baryumsulfat repräsentirt werden kann.

Während Kaliumcarbonat und Baryumsulfat sich unter Bildung von Kaliumsulfat und Baryumcarbonat zersetzen, findet man, dass unter denselben Bedingungen (bei derselben Temperatur und derselben Menge Wasser) Kaliumsulfat und Baryumcarbonat sich zu Baryumsulfat und Kaliumcarbonat zersetzen. In diesem Fall sind die entwickelten Wärmemengen nothwendigerweise gleich Null, und der Gang der Reaction gehört nicht mehr in das Gebiet der chemischen Wärmetheorie.

§ 4.

In der Chemie wie in der Mechanik muss man die Kräfte aus ihren Wirkungen studiren. Es scheint indess, dass zwischen den mechanischen und chemischen Anziehungen ein grosser Unterschied besteht. Wie die Alten sich ausdrücken, ist die chemische Anziehung eine »elective«; die chemischen Anziehungen führen keine Anhäufung der Atome herbei, sondern eine bestimmte Vertheilung derselben. Eine Gruppe von Atomen verhält sich wie ein einfaches Atom, jedoch sind seine Eigenschaften im Allgemeinen verschieden von den Eigenschaften der sie zusammensetzenden Elemente. Die chemischen Anziehungskräfte äussern sich nur auf sehr kleine Entfernungen. Wenn die Entfernung sich vergrössert, verschwindet ihre Wirksamkeit. Eine bestimmte Sphäre mit einem Bereich gleich der Entfernung, ausserhalb welcher ihre Wirksamkeit unmerklich ist, bezeichnet man als Anziehungssphäre oder Wirkungssphäre. Die absolute Grösse dieser Sphäre ist nicht bestimmbar: glücklicherweise genügt die Kenntniss ihrer relativen Grösse, und man kann ein willkürliches Volumen, z. B. einen Cubikcentimeter, wählen. Die Mengen eines Stoffes, welche sich in 1 ccm des Totalvolumens befinden, werden die active Masse des Stoffes genannt.[2])

Die Wärme kann als eine Kraft betrachtet werden, welche der chemischen Anziehung entgegenwirkt. Die Wirksamkeit der Wärme offenbart sich in der Chemie ebenso wie in der Physik: sie strebt die Atome zu trennen und demgemäss alle Atomgruppen zu zersetzen. Die Affinität zwischen zwei Körpern ist veränderlich mit der Temperatur und zwar in verschiedener Weise für die verschiedenen Stoffe. Daraus geht hervor, dass eine Vermehrung der Wärme Veranlassung zum Entstehen neuer Verbindungen zwischen den Atomen der Stoffe geben kann. Es ist höchst wahrscheinlich, dass alle

Stoffe durch genügend hohe Temperatur in ihre einfachen Elemente zerlegt werden würden.

Die chemischen Reactionen zerfallen in zwei Hauptgruppen:

1) Addition und Dissociation.

2) Substitution.

Die Addition ist vom theoretischen Standpunkt aus der einfachste Vorgang. Zwei Atome oder zwei Gruppen von Atomen vereinigen sich zu einer neuen Gruppe; mit dieser letzteren kann sich eine dritte Gruppe u. s. f. vereinigen. Es können also Verbindungen mit einer grossen Anzahl von Atomen entstehen. Aus diesem Grunde hat man zwischen zwei Arten chemischer Verbindungen unterschieden, nämlich Verbindungen in bestimmten und Verbindungen in unbestimmten Verhältnissen. Weiter hat man angenommen, dass die letzteren eine von ersteren wesentlich verschiedene Gattung seien. Es scheint uns, dass der Unterschied zwischen den chemischen Verbindungen im eigentlichen Sinne (krystallisirten und nach bestimmten Verhältnissen zusammengesetzten) und den Verbindungen zweier Stoffe in beliebigen Verhältnissen innerhalb gewisser Grenzen, mehr und mehr durch die Entdeckung von krystallisirten Stoffen verschwindet, welche eine viel complicirtere und veränderlichere Zusammensetzung besitzen, als die [5] bisher bekannten Verbindungen. Man betrachte z. B. die wolframkieselsauren Salze von *Marignac* und die Polyäthylenalkohole.[3]) Man findet allmählich neue Verbindungen, welche man als Zwischenglieder dieser beiden Arten von chemischen Verbindungen betrachten kann, und sie beweisen uns, dass man zwischen ihnen keine natürliche und wohldefinirte Grenze ziehen kann. Bei Betrachtung der Lösungen, der Wärmeentwickelung bei ihrer Entstehung, ihres Siedepunktes etc. ist man geneigt, jenen Unterschied als rein graduellen und nicht als fundamentalen aufzufassen. Unserer Ansicht nach ist die Einwirkung zweier sich in unbestimmten Verhältnissen verbindender Stoffe aufeinander eine Addition von derselben Natur, wie die Addition der Chlorwasserstoffsäure und des Ammoniaks; und wir betrachten folglich die Kräfte, welche in den beiden Fällen wirken, als Kräfte derselben Art.

Die der Addition entgegengesetzte Reaction ist der Zerfall; eine Atomgruppe zerfällt im Allgemeinen durch die Wirkung der Wärme oder durch die Einwirkung von anderen Atomen oder durch die gleichzeitige Wirkung von beiden.

Ammoniak und Chlorwasserstoffsäure verbinden sich zu Ammoniumchlorid und dies zerfällt wieder durch die Wirkung der Wärme.[4]) Quecksilberoxyd zerfällt bei genügend hoher Temperatur in Sauerstoff und Quecksilber; dieser Zerfall wird durch Wärme hervorgebracht, sowie durch die Einwirkung des Quecksilbers auf das Quecksilber und des Sauerstoffs auf den Sauerstoff.

Wenn zwei Stoffe A und B sich bei einer bestimmten Temperatur verbinden, und diese Verbindung bei einer höheren Temperatur zerfällt, so wird es stets eine Zwischentemperatur geben, bei welcher Verbindung und Zerfall gleichzeitig stattfinden können. Daraus geht folglich hervor, dass A und B sich nur partiell verbinden, oder AB sich nur partiell zersetzt, und man wird gleichzeitig die drei Stoffe A, B und AB haben. Nach *Deville* heisst diese Erscheinung Dissociation.

Bisher hat man die Dissociation nur bei gasförmigen Stoffen studirt; die Dissociation wird zweifellos auch bei Stoffen im flüssigen Zustande vorhanden sein.

Wenn ein Gas AB sich bei bestimmter Temperatur dissociirt, so hängen die Bedingungen seiner Zersetzung wahrscheinlich vom Druck und Volum ab. Angenommen der Druck sei constant und man vergrössere das Volum, so zersetzt sich der Stoff mehr und mehr. Bei einem bestimmten Volum V wird die ganze Menge AB zersetzt sein; wenn man beginnt, den Stoff unter gleichem Druck zu comprimiren, so vereinigen sich die beiden Stoffe A und B, um wieder AB zu bilden. Wenn das Volum bis zu einer bestimmten Grösse v comprimirt ist, wird nur die Verbindung AB vorhanden sein. Zwischen den beiden Grenzen V und v findet die Dissociation statt; diese beiden Werthe des Volums sind mit Temperatur und Druck veränderlich.

Die zweite Hauptgruppe der chemischen Reactionen enthält die Substitution. Man unterscheidet zwischen der einfachen und der doppelten Substitution. Die einfache Substitution, deren allgemeine Formel durch $AB + C = AC + B$ auszudrücken ist, wird durch Einführung einer Gruppe C statt der Gruppe B in die Verbindung AB bewirkt. Die doppelte Substitution, welche die Gleichung $AB + CD = AC + BD$ zum Ausdruck bringt, findet statt, wenn zwei Gruppen C und B gegenseitig ihren Platz vertauschen. Die doppelte Substitution kann als ein aus zwei einfachen Substitutionen zusammengesetzter Vorgang betrachtet werden.

Die Rückbildung der ursprünglichen Stoffe durch eine umgekehrte Substitution oder die rückläufige Substitution kann unter denselben Bedingungen wie die Substitution stattfinden, oder sie kann durch die Aenderung der Temperatur oder anderer Factoren hervorgebracht werden.

Die Versuche von *Regnault* (siehe Seite [3]) erläutern diese Art von Vorgängen. Es ist[5])

$$M + HO = MO + H \text{ und}$$
$$MO + H = M + HO.$$

Bei einer bestimmten Temperatur finden diese beiden Reactionen gleichzeitig statt; bei einer höheren vollzieht sich nur der eine dieser Vorgänge und bei einer tieferen ist der andere der einzig mögliche. Wir werden später Gelegenheit haben, eine grosse Zahl ähnlicher Reactionen zu betrachten.

Die chemischen Vorgänge, welche man nicht unter diese beiden Hauptgruppen beziehen kann, müssen als eine aus zwei oder mehreren einfachen Reactionen zusammengesetzte Reihe betrachtet werden. Eine zusammengesetzte Reaction erscheint [6] manchmal einfach, weil man nur die Endproducte der Reaction findet. Alle Zwischenproducte sind verschwunden; doch im allgemeinen geben sich die zusammengesetzten Reactionen durch die Menge und Verschiedenheit ihrer Producte zu erkennen.

In dieser Abhandlung werden wir die zusammengesetzten Reactionen nicht behandeln: wir wollen also hier auch nicht die Specialmethoden entwickeln, dieselben in einfache Reactionen zu zerlegen. Da die Kenntniss der Constitution der Stoffe noch sehr unvollständig ist, so befindet man sich oft im Zweifel, zwischen den sich bietenden Methoden zu wählen. Jedenfalls ist es nothwendig, zu einem Studium der zusammengesetzten Reactionen von einem umfassenden Studium der einfachen Reactionen auszugehen.

§ 5.

Wie bekannt spielt eine Atomgruppe in Betreff ihrer Bethätigung und ihrer Eigenschaften die Rolle eines einfachen Atoms; wenn A und B sich durch Addition vereinigen, so hat man die Verbindung AB als durch Anziehungen zwischen A und B entstanden zu betrachten. Bei der einfachen Substitution, deren Formel $AB + C = AC + B$ ist, wird die

Bildung von AC hauptsächlich durch die Anziehungen zwischen A und C hervorgebracht; es werden jedoch gleichzeitig Anziehungen zwischen den anderen Stoffen vorhanden sein, und die Kraft, welche die Bildung von AC herbeiführt, ist die Resultante aller dieser Anziehungen. Bei einer gegebenen Temperatur kann man diese Kraft als constant ansehen und wir stellen ihre Grösse durch k dar, welches wir als den Affinitätscoefficienten dieser Reaction bezeichnen.

Ebenso ist bei der doppelten Substitution ($AB + CD = AC + BD$) die Kraft, welche die Bildung der neuen Stoffe hervorbringt, eine Function aller Anziehungen zwischen den Körpern A, B, C, D, AB, CD, AC und BD, und diese resultirende Kraft k ist der Affinitätscoefficient der Reaction.

Die Bestimmung dieser Kraft als Function der einfachen Atome muss ferneren Studien vorbehalten bleiben; man muss zunächst die Grösse dieser Kraft für eine grosse Zahl von Reactionen durch Experimente ermitteln.

In der Chemie wird wie in der Mechanik die natürlichste Methode sein, die Kräfte in ihrem Gleichgewichtszustand zu bestimmen. Das heisst man wird die chemischen Reactionen untersuchen müssen, in welchen die Kräfte, die neue Verbindungen erzeugen, durch andere Kräfte im Gleichgewicht gehalten werden. Dies ist der Fall bei den chemischen Reactionen, wo die Reaction nicht vollständig, sondern partiell ist, nämlich: in den Reactionen, wo

a) die Addition und der Zerfall gleichzeitig stattfinden, und wo

b) die Substitution und die Rückbildung gleichzeitig sich vollziehen können.

In dieser Abhandlung wollen wir nicht die Theorie der Dissociationen (d. h. die Theorie des Gleichgewichts zwischen Addition und Zerfall) entwickeln, weil die quantitativen Experimente uns fehlen. Es ist nicht zweifelhaft, dass man durch Bestimmung der Massen der drei Stoffe A, B und AB, der Temperatur, des Druckes und des Volums neue Gesichtspunkte zur Beurtheilung der Affinität und vor allem ihrer Grösse als Temperaturfunction erlangen würde. Wir wollen also die Theorie der zweiten Gruppe der chemischen Reactionen entwickeln, nämlich die der Substitution.

Nehmen wir an, es verwandeln sich durch doppelte Substitution zwei Stoffe A und B in zwei neue A′ und B′, und

es können A′ und B′ unter denselben Bedingungen sich in A und B verwandeln, dann wird weder die Bildung von A′ und B′, noch die Rückbildung von A und B vollständig sein; am Ende der Reaction wird man stets die vier Stoffe A, B, A′ und B′ haben, und die Kraft, welche die Bildung von A′ und B′ hervorbringt, wird im Gleichgewicht gehalten durch diejenige, welche die Bildung von A und B veranlasst.

Die Kraft, welche die Bildung von A′ und B′ hervorruft, wächst proportional dem Affinitätscoefficienten der Reaction $A + B = A' + B'$, aber sie hängt ausserdem von den Massen von A und B ab. Wir haben aus unsern Experimenten gefolgert, dass die Kraft proportional dem Product der activen Massen der beiden Körper A und B ist. Bezeichnen wir die activen Massen von A und B mit p und q, und den Affinitätscoefficienten mit k, so ist die Kraft $= k \cdot p \cdot q$.

Wie wir des öfteren bemerkt haben, ist die Kraft kpq oder die Kraft zwischen A und B nicht [7] die einzige Kraft, die während der Reaction wirkt. Andere Kräfte streben die Bildung von A′ und B′ zu verlangsamen oder zu beschleunigen. Setzen wir jedoch voraus, die anderen Kräfte existirten nicht, und sehen wir, wie sich die Formeln in diesem Fall gestalten. Wir glauben, dass die Betrachtung dieser idealen Reaction, bei der man nur die Kräfte zwischen A und B und zwischen A′ und B′ berücksichtigt, den Lesern eine klare und deutliche Vorstellung von unserer Theorie geben wird.

Seien die activen Massen von A′ und B′ gleich p′ und q′ und der Affinitätscoefficient der Reaction $A' + B' = A + B$ gleich k′, so erhält man die Kraft der Rückbildung von A und B gleich $k'p' \cdot q'$.

Diese Kraft ist im Gleichgewicht mit der ersteren Kraft, und es ist folglich

$$(1) \qquad kp \cdot q = k'p' \cdot q'.$$

Durch experimentelle Bestimmung der activen Massen p, q, p′ und q′ kann man die Beziehung zwischen den Affinitätscoefficienten k und k′ finden. Andererseits, wenn man diese Beziehung $\frac{k'}{k}$ gefunden hat, kann man das Resultat der Reaction für einen beliebigen Anfangszustand der vier Stoffe vorausberechnen.

Bezeichnen wir mit P, Q, P′ und Q′ die absoluten Mengen der vier Stoffe A, B, A′ und B′ vor Beginn der Reaction, und sei x die Zahl der Atome von A und B, welche in A′ und B′ verwandelt sind, und setzen wir das totale Volum während der Reaction constant und gleich V, so wird

$$p = \frac{P-x}{V}, \quad q = \frac{Q-x}{V}, \quad p' = \frac{P'+x}{V}, \quad q' = \frac{Q'+x}{V}.$$

Durch Einführung dieser Werthe in die Gleichung (1) und Multiplication mit V^2 findet man

$$(2) \qquad (P-x)(Q-x) = \frac{k'}{k}(P'+x)(Q'+x).$$

Mit Hülfe dieser Gleichung ist der Werth von x leicht zu bestimmen.

Wenn die beiden Stoffe A und A′ während der Reaction eine constante active Masse beibehalten, und der Werth derselben für beide gleich ist, so reducirt sich Formel (2) auf

$$(3) \qquad Q-x = \frac{k'}{k}(Q'+x).$$

Für x findet man

$$(4) \qquad x = \frac{Q - \frac{k'}{k}Q'}{1+\frac{k'}{k}}.$$

Dieser Fall ist wenigstens angenähert vorhanden, wenn A und A′ feste Stoffe, während B und B′ Flüssigkeiten sind.[6]) Setzen wir z. B. A = Baryumsulfat, B = Kaliumcarbonat, A′ = Baryumcarbonat und B′ = Kaliumsulfat, so findet man, $\frac{k}{k'} = 4$ gesetzt:

Q	Q′	x beobachtet	x berechnet
200	0	39,5	40,0
250	0	50,0	50,0
350	0	71,9	70,0
250	25	30,0	30,0
300	25	40,8	40,0
200	50	0,5 (Spur)	0,0

Wenn wir die beiden Stoffe A und B haben, die sich in A′ und B′ umwandeln, und man fügt gleichzeitig den Stoff C der Lösung hinzu, indem A und C sich in A′ und C′ umsetzen kann, so findet man die Gleichgewichtsgleichungen auf folgende Weise. Um einen bestimmten Fall zu wählen, setzen wir A = [8] Baryumsulfat, B = Kaliumcarbonat, C = Natriumcarbonat. A′ = Baryumcarbonat, B′ = Kaliumsulfat, C′ = Natriumsulfat.

Die Affinitätscoefficienten seien für A + B k, für A + C l, für A′ + B′ k′, für A′ + C′ l′, für B + C′ m, für B′ + C m′, und es seien die activen Massen von A, B, C, A′, B′, C′ resp. gleich p, q, r, p′, q′ und r′, so ergiebt sich die Kraft, die A′ zu erzeugen strebt, gleich $kpq + lpr$; die Kraft, welche A zu bilden sucht, gleich $k'p'q' + l'p'r'$; für B′ ist sie gleich $kpq + mqr'$; für B gleich $k'p'q' + m'q'r$; für C′ gleich $lpr + m'q'r$, und endlich für C gleich $l'p'r' + mqr'$. Nun zerstören sich gegenseitig die Kräfte, welche A und A′ hervorzubringen streben, desgleichen diejenigen für B und B′ und diejenigen für C und C′. Folglich findet man:

$$(5) \qquad \begin{cases} kpq + lpr = k'p'q' + l'p'r' \\ kpq + mqr' = k'p'q' + m'q'r \\ lpr + m'q'r = l'p'r' + mqr' \end{cases}$$

Von diesen Gleichungen sind nur zwei unabhängig; die erste ergiebt sich durch Addition der zweiten und dritten.

Auf analoge Weise kann man die Gleichgewichtsgleichungen für ein beliebiges System von Stoffen aufstellen.

Wie wir jedoch bereits gesagt haben, kommen diese Gleichungen nur idealen Reactionen zu, die wahrscheinlich niemals stattfinden. Wir wollen uns nicht weiter bei der Entwickelung dieser Gleichungen aufhalten, sondern die anderen Kräfte betrachten, die sich während der Reaction äussern.

§ 6.

Die bisher betrachteten Kräfte sind die Kräfte der Affinität im eigentlichen Sinne, deren Resultante durch den Affinitätscoefficienten dargestellt wird. Wenn dieser Coefficient gleich Null oder negativ ist, kann keine Reaction vor sich gehen; andererseits darf man nicht umgekehrt schliessen, dass, wenn keine Reaction vor sich geht, der Affinitätscoefficient gleich Null ist. Denn nehmen wir an,

eine Lösung sei soweit verdünnt, dass die Molekeln von A und B sich ausserhalb der Wirkungssphäre befinden, so ergiebt sich mit Nothwendigkeit, dass die Reaction nicht vor sich geht.[7])

Es giebt auch noch andere Ursachen, die zur Vernichtung einer Reaction beitragen können. Innerhalb der Wirkungssphäre findet man im Allgemeinen ausser A und B mancherlei andere Stoffe X, Y, Z u. s. w. Wir bezeichnen dieselben als fremde Stoffe.[8])

Zwischen diesen und den Stoffen A und B, sowie zwischen den fremden Stoffen selbst finden chemische Anziehungen statt. Diese Anziehungen werden sich als Kräfte äussern, welche die Reaction zwischen A und B zu beschleunigen oder zu verzögern streben. Da diese Anziehungen von derselben Natur wie die eigentlichen Affinitätskräfte sind, so ist es sehr wahrscheinlich, dass sie denselben Gesetzen gehorchen.

Wir nehmen also an, dass die durch die Wirkung zwischen X und A erzeugte und auf die Reaction zwischen A und B wirkende Kraft dem Product der activen Massen von A und X, sowie einem Coefficienten a proportional sei, welchen wir als Wirkungscoefficient bezeichnen wollen.

Auf dieselbe Weise stellt man die Wirkung eines jeden der andern Stoffe mit Bezug auf A und B dar.

Schliesslich hat man die Wechselwirkungen zwischen den fremden Stoffen zu beachten. Die Anziehung zwischen X und Y wird eine Kraft ergeben, die gleich aXY zu setzen ist, und welche die Reaction zwischen A und B zu beschleunigen oder verlangsamen strebt. Das Gleiche gilt für X und Z u. s. w.

Die aus allen diesen Wirkungen resultirende Kraft ist die Gesammtkraft, welche die Reaction zwischen A und B hervorruft, und diese Kraft ist gleich der Summe aller der Kräfte, welche wir soeben bestimmt haben. Bezeichnen wir die respectiven activen Massen von A, B, X, Y, Z . . . mit p, q, X, Y, Z . . .; die Gesammtkraft T wird sodann durch die Gleichung ausgedrückt:

$$T = kpq + apX + bqX + cXY + \ldots$$

[9] Die Wirkungscoefficienten a, b, c . . . hängen von der Natur der Stoffe und der chemischen Reaction ab. Wie diese Coefficienten sich zerlegen und als Functionen der wirkenden Stoffe bestimmen lassen, das ist eine Aufgabe, die der Zukunft vorbehalten bleibt, und die zahlreiche Versuche erfordern wird.

Wenn der Wirkungscoefficient positiv ist, so strebt die betreffende Kraft die chemische Reaction zu beschleunigen, und wenn er negativ ist, dieselbe zu verzögern.

Ein Unterschied besteht jedoch zwischen den Wirkungen der fremden Stoffe und den Affinitätskräften; diese Wirkungen treten nur in Erscheinung, während die Reaction sich abspielt.

Wenn die Reaction nicht vorhanden ist, so zeigt sich keine dieser Wirkungen. Die Grösse der Wirkungen kann manchmal stark genug sein, um die chemische Reaction zu hemmen, d. h. die Gesammtkraft kann gleich Null oder sogar negativ sein. In dem Falle jedoch, wo die Gesammtkraft negativ wird, hört sie auf als Kraft zu wirken; die negative Kraft giebt nur zu erkennen, dass die chemische Reaction sich nicht vollzogen hat, und sie kann nie durch eine andere Kraft im Gleichgewicht gehalten werden.

Im Allgemeinen sind die Wirkungscoefficienten viel kleiner als die Affinitätscoefficienten, und demgemäss ist die Gesammtkraft im allgemeinen positiv und bewirkt die Umsetzung der Stoffe A und B in A′ und B′.

Ebenso lässt sich auch noch die Gesammtkraft bestimmen, welche die Reaction zwischen A′ und B′ hervorbringt, und diese beiden Gesammtkräfte sind im Gleichgewicht am Ende der Reaction. Diese Bedingung liefert uns nun eine Gleichung zur Bestimmung der Affinitätscoefficienten und der Wirkungscoefficienten.

Angenommen, man habe die vier Stoffe*) A, B, A′ und B′, und bezeichnen wir ihre activen Massen mit p, q, p′ und q′ und den Affinitätscoefficienten für $A + B = A' + B'$ mit k, denjenigen für $A' + B' = A + B$ mit k′, sowie die Wirkungscoefficienten für A und A′, A und B′, B und A′, B und B′ mit a, b, c und d und die Wirkungscoefficienten für A′ und A, B′ und A, A′ und B, B′ und B mit a′, b′, c′ und d′, so erhält man für die Gesammtkraft der Reaction zwischen A und B:

$$(6) \qquad T = kpq + app' + bpq' + cqp' + dqq'.$$

*) In diesem einfachen Fall hat man keine fremden Stoffe; jedoch können die beiden Körper A′ und B′ als Fremdkörper bezüglich A und B betrachtet werden und andererseits sind A und B Fremdkörper bezüglich A′ und B′.

Die Gesammtkraft für die Reaction zwischen A′ und B′ mit der Bezeichnung T′:

$$T' = k'p'q' + a'p'p + b'q'p + c'p'q + d'q'q. \quad (7)$$

Für den Gleichgewichtszustand wird

$$T = T'. \quad (8)$$

Setzt man $a' - a = \alpha$, $b' - b = \beta$, $c' - c = \gamma$, $d' - d = \delta$, so findet man für Gleichung (8):

$$kpq = k'p'q' + \alpha pp' + \beta pq' + \gamma p'q + \delta qq'. \quad (9)$$

Wie aus dieser Gleichung ersichtlich, kann man nur die Differenz der Wirkungscoefficienten bezüglich k und k′ bestimmen.

Ebenso stellt man für ein beliebiges System von Stoffen Gleichungen auf. Man vergleiche den dritten Theil dieser Abhandlung. Uebrigens ist es ersichtlich, dass man einer grossen Zahl von Versuchen bedarf, um die Natur und Zusammensetzung der Wirkungscoefficienten zu studiren.

§ 7.

Wenn alle Stoffe eine homogene Lösung bilden, so ergiebt sich die active Masse eines Stoffes durch Division seiner absoluten Menge durch das Gesammtvolum der Lösung.

[9]) Wenn sich jedoch ein Stoff in festem Zustand befindet, so kann seine active Masse nicht durch Vergleich mit der einer Flüssigkeit gefunden werden. Man muss dann diese Masse als eine neue unbekannte Grösse in die Gleichung einführen. In speciellen Fällen kann man die Versuche so anordnen, dass die Masse des festen Körpers während der ganzen Reaction und während einer grossen Reihe von Versuchen constant wird. Auf diesem Wege muss man zu Gleichungen gelangen, durch welche man die relative Grösse dieser Masse bestimmen kann.

[**10**] Es erscheint wahrscheinlich, dass die active Masse eines festen Körpers sehr klein im Vergleich zu derjenigen eines flüssigen ist; folglich muss die Wirkung eines festen Körpers klein sein. In diesem Umstand hat man wohl den Grund zu suchen, welcher *Berthollet* veranlasst hat, die chemische Wirkung eines unlöslichen Körpers gleich Null zu setzen; übrigens hat die Erfahrung gezeigt, dass diese Annahme falsch

ist: ein fester Körper wirkt auf eine Flüssigkeit ein und sogar auf einen anderen festen Körper.

Aehnliche Betrachtungen kann man auf die gasförmigen Stoffe anwenden; ihre active Masse wird unbekannt im Vergleich zu der einer Flüssigkeit.

Die active Masse eines Stoffes kann durch mechanische Ursachen vermindert werden, und es wird manchmal vorkommen, dass sie gleich Null wird. Die Wirkung einer concentrirten Säure auf ein Metall kann zerstört werden, weil das gebildete Salz unlöslich ist und das Metall mit einer schützenden Schicht bedeckt. Die active Masse eines flüssigen Stoffes kann unbekannt sein, wenn derselbe der Art ist, dass er sich mit den andern flüssigen Stoffen nicht mischt. Eine Mischung von Wasser und Essigäther ist nicht homogen und ihre activen Massen lassen sich nicht auf genaue Art bestimmen; wenn man die Mischung schüttelt, so werden die activen Massen vergrössert werden.[9])

Alle diese Erscheinungen tragen dazu bei, die chemischen Reactionen zu compliciren; um die Affinitätscoefficienten zu untersuchen, muss man daher soweit möglich die Reactionen wählen, in denen solche Störungen sich nicht vollziehen.

§ 8.

Wir haben soeben die chemische Statik entwickelt, welche auf die chemischen Reactionen Anwendung findet, wo die Bildung neuer Stoffe durch die Rückbildung der ursprünglichen gehemmt wird. Es giebt jedoch eine Menge Reactionen, wo dieser Gleichgewichtszustand niemals eintritt oder wenigstens schwer herzustellen ist. Man ist also versucht, eine andere Methode zur Bestimmung der chemischen Affinitäten zu suchen.

Bei der Betrachtung einer beliebigen chemischen Einwirkung findet man, dass die Reaction in mehr oder weniger kurzer Zeit verläuft; es ist nicht wahrscheinlich, dass eine chemische Reaction sich momentan vollziehen kann, obwohl die Zeit in Wirklichkeit oft sehr kurz ist.

Wenn zwei flüssige Stoffe sich unter Entstehung eines unlöslichen Stoffes verbinden, so findet man, dass der Niederschlag erst nach einer gewissen Zeit erscheint. Sogar in den Fällen, wo zwei Flüssigkeiten sich in zwei neue Flüssigkeiten zersetzen, findet man häufig, dass die Reaction sich in lang-

samer Weise vollzieht (z. B. die Einwirkung von Essigsäure auf Alkohol).

Nehmen wir also an, dass die chemischen Reactionen sich in merklicher Zeit vollziehen, und dass ihre Dauer für verschiedene Reactionen verschieden ist, so finden wir in dieser Dauer ein Mittel, die Grösse der Affinität zu bestimmen.

Wenn zwei Stoffe A und B sich in zwei neue A′ und B′ umsetzen, so bezeichnen wir als Geschwindigkeit der Reaction die Quantität von A′ + B′, welche in der Zeiteinheit gebildet wird, und wir stellen das Gesetz auf: dass die Geschwindigkeit proportional der Gesammtkraft von A und B ist. Gesetzt, die beiden neuen Stoffe A′ und B′ wirkten nicht aufeinander, so wird

$$v = \varphi T. \tag{10}$$

In dieser Gleichung bezeichnet v die Geschwindigkeit, T die Gesammtkraft, und φ ist ein Coefficient, den wir den Geschwindigkeitscoefficienten nennen. Die Geschwindigkeit stellt die Gesammtkraft dar, und man kann diese Kraft in allen Reactionen bestimmen, deren Geschwindigkeiten sich messen lassen. Indem man die Mengen von A′ und B′, die in der Zeit t gebildet werden, mit x bezeichnet, kann man die Gesammtkraft T als Function von x ausdrücken, und wenn man bemerkt, dass die Geschwindigkeit $v = \frac{dx}{dt}$, kann man durch die Integralrechnung x als Function von t bestimmen. Die zwischen x und t gefundene Gleichung dient dann dazu, die Affinitätscoefficienten und die Wirkungscoefficienten zu bestimmen.

Wenn die beiden Stoffe A und B sich in A′ und B′ umwandeln, und gleichzeitig A′ und B′ [11] in A und B übergehen, so sind die Mengen von A′ und B′, die in der Zeiteinheit gebildet werden, proportional der Differenz zwischen den beiden Gesammtkräften T und T′ (s. S. 26 [9]).

Demgemäss ist die Geschwindigkeit v bestimmt durch die Gleichung:

$$v = \varphi(T - T'). \tag{11}$$

Setzt man $v = 0$, so wird $T = T'$, das heisst, es findet Gleichgewicht statt.

Indem man T und T′ als Functionen von x ausdrückt, findet man zwischen x und t eine Gleichung, welche die

Affinitätscoefficienten und Wirkungscoefficienten bestimmen lässt. Den Werth von x, der $v = 0$ entspricht, oder den Grenzwerth von x, wollen wir mit ξ bezeichnen. Die Zeit, welche $x = \xi$ entspricht, also die Dauer der Reaction, wird durch die Gleichung zwischen x und t bestimmt und hängt von der Function $T - T'$ ab; im Allgemeinen ist dieser Werth von t mathematisch unendlich.

Die Entwickelung und Anwendung der Gleichungen (10) und (11) werden im dritten Theil dieser Arbeit behandelt werden.

§ 9.

Die chemische Dynamik, welche wir soeben behandelt haben, erscheint im ersten Augenblick fruchtbarer als die chemische Statik. Es giebt jedoch Umstände, welche die Anwendung dieser Methode beschränken. Die Geschwindigkeit einer chemischen Reaction hängt zweifelsohne von der Gesammtkraft ab, aber sie wird durch oft zufällige Umstände modificirt.

Wenn ein flüssiger Stoff auf einen festen einwirkt, so hängt die Geschwindigkeit von der absoluten Oberfläche des festen Körpers ab. Diese Oberfläche variirt im Allgemeinen während der Reaction nach unbekannten, schwer zu ermittelnden Gesetzen. Die gebildeten Stoffe A′ und B′ befinden sich in Berührung mit den ursprünglichen A und B, und können demnach mechanisch die Einwirkung von A auf B hindern; selbst wenn sich A′ und B′ von A und B entfernen, so wird die grössere oder geringere Geschwindigkeit, mit der sie sich fortbewegen, einen merklichen Einfluss ausüben.

Betrachten wir den Fall, wo alle vier Stoffe A, B, A′ und B′ flüssig sind; selbst dann kann die Geschwindigkeit durch besondere Umstände geändert werden. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Molekeln eines Stoffes nicht frei in der Lösung vertheilt, sondern zu grösseren und kleineren Gruppen vereinigt sind. Dann wird die Geschwindigkeit (und in Formel (10) und (11) der Coefficient φ) von der Zahl und der Grösse dieser Gruppen abhängen. Und variiren diese Gruppen mit der Temperatur? Ist jede dieser Gruppen in einer concentrirten und verdünnten Lösung von gleicher Grösse? Ist die Zahl der Gruppen während der ganzen chemischen Reaction constant? Dies sind Fragen, die noch

zu lösen sind; die Dynamik erfordert eingehende Studien über die Constitution der Lösungen.[10])

Folgendes sind die Gründe, die uns zu der Annahme von Gruppen geführt haben.

Nehmen wir zwei Flüssigkeiten A und B an, und es sei die Menge von A sehr klein im Vergleich zu der von B; dann kann man um jede Molekel von A eine Kugelfläche legen, welche Molekeln von B enthält. Nun stellen wir die Frage: warum vollzieht sich die chemische Einwirkung nicht gleichzeitig in der ganzen Lösung?

Wenn die Molekeln von B in einem Punkt auf A einwirken, so muss dieselbe Einwirkung an allen andern Punkten stattfinden, da ja die Lösung als homogen angenommen ist. Die Erfahrung zeigt jedoch, dass die Reaction langsam vor sich geht, und nach unserer Ansicht ist die einfachste Erklärung die Annahme der Gruppen. Denn in diesem Falle wirkt eine Gruppe von Molekeln A auf eine Gruppe von Molekeln B, und folglich wird nur eine einzige oder werden einige wenige Molekeln von A in jeder Gruppe umgewandelt

Die Anwendung der Geschwindigkeit als Maass der Gesammtkraft ist also noch unsicher und erfordert besondere Vorsichtsmaassregeln.

§ 10.[11])

Bevor wir diesen Theil unserer Abhandlung schliessen, wollen wir noch in die Erörterung der Function der Massen eintreten. Die chemischen Erscheinungen sind sehr complicirter Natur und die Reactionen vollziehen sich unter der Wirkung [12] einer grossen Zahl von Kräften. Wir haben die synthetische Methode zum Studium dieser Kräfte gewählt; nachdem man die Resultanten der Kräfte gefunden hat, muss man sie in ihre Elemente zerlegen.

Untersucht man die chemischen Reactionen, so wird man zu der Ansicht gedrängt, die zwischen den sich umsetzenden Stoffen A und B wirksamen Kräfte als wesentliche Kräfte, Affinitätskräfte, zu halten. Die andern Kräfte, die sich während der Reaction äussern, scheinen Kräfte zweiter Ordnung zu sein, und man vernachlässigt sie im Allgemeinen, wenigstens bei erster Annäherung, im Vergleich zu den Affinitätskräften. Im Beginn unserer Studien über die Affinitäten waren wir derselben Ansicht, und ausgehend von dieser

Hypothese*) fanden wir, dass die Einwirkung zwischen zwei Stoffen A und B, die sich in zwei andere A′ und B′ umwandeln, durch die Function $k.p^m.q^n$ ausgedrückt wird. Hier bezeichnen p und q die activen Massen von A und B, und k, m und n sind constante Coefficienten. Diese Function der Massen erscheint vielleicht ziemlich complicirt, aber andererseits stellt sie einen qualitativen Unterschied zwischen der Einwirkung von A und der von B fest. Die Versuche lehren nun in der That das Vorhandensein dieses qualitativen Unterschiedes der verschiedenen Körper; denn durch Verdoppeln, Verdreifachen u. s. w. der Masse von A erhält man nicht dasselbe Resultat, wie durch Verdoppeln, Verdreifachen u. s. w. der Masse von B. Bemerkt man, dass die Function der Massen mit p und q verschwinden muss, dass sie bezüglich p und q symmetrisch sein muss, und endlich, dass sie dieser Eigenschaft genügen muss, so wird man schwerlich eine weniger complicirte algebraische Function, als die erwähnte, ausfindig machen können. Als wir später fanden, dass die sogenannten Kräfte zweiter Ordnung von derselben Intensität wie die Affinitätskräfte seien, so betrachteten wir den qualitativen Unterschied der Wirkung der verschiedenen Stoffe als ein Product der Wirkung dieser Kräfte. Dann aber wird die einfachste Function der Masse $k.p.q$; und die Schwierigkeit ist die Bestimmung der Function der sogenannten secundären Kräfte; in der Folge wollen wir dieselben als die Wirkungskräfte bezeichnen. Die Wirkungskräfte offenbaren sich nur, wenn die Reaction vor sich geht. Es bieten sich zwei verschiedene Functionen, die ihre Wirkung ausdrücken können:

1. Wenn die Wirkungskräfte gleich Null wären, würde die Gesammtkraft gleich $k.p.q$ werden. Bezeichnet man die fremden Stoffe mit X, Y, Z . . ., unter welche man die beiden neuen Stoffe A′ und B′ mitrechnet, so könnte man die Gesammtkraft

$$T = kpq(1 - f(X) - f(Y) - \ldots)$$

setzen.

Die einfachste Form von $f(X)$ wäre aX, worin X die active Masse von X bezeichnet; dann würde:

$$T = kpq(1 - aX - bY \ldots).$$

*) S. »Christiania Videnskabs-Selskabs Forhandlinger« 1864 und »Les Mondes« 1864.

Diese Form der Function bietet zwei Bedenken. Zunächst hat man die Wirkung von X, Y . . . auf die Reaction zwischen A und B ausgedrückt, jedoch die durch gegenseitige Anziehung der Stoffe X, Y, Z . . . selbst hervorgebrachte Wirkung kommt durch diese Function nicht zum Ausdruck. Zweitens wird die Wirkung der Wirkungskräfte als eine von derjenigen der Affinitätskräfte wesentlich verschiedene betrachtet.

2. Die zweite Form der Function ist die, welche wir in § 6 gegeben haben; diese Function ist durch die Annahme begründet, dass die Wirkungskräfte von gleicher Art wie die Affinitätskräfte seien, und dass die gegenseitigen Wirkungen zwischen den fremden Stoffen einen merkbaren Einfluss auf die Reaction ausüben.

Uebrigens lässt sich die wahrscheinlichste Form a priori nicht entscheiden; die Versuche und vor allem die Untersuchungen über die Natur der Coefficienten k, a, b, c . . . werden die Lösung dieser Frage ergeben.

---

[13]

Zweiter Theil.

Versuche.

§ 1.

Einwirkung der unlöslichen Salze auf die löslichen. Wir haben hauptsächlich die Zersetzung des Baryumsulfats und des Kaliumcarbonats und die Bildung dieser beiden Salze durch die Zersetzung des Baryumcarbonats und Kaliumsulfats untersucht. Die gegenseitige Einwirkung dieser Salze kann als der Typus einer grossen Klasse von Reactionen betrachtet werden. Die Bedingungen, deren Einfluss wir untersucht haben, sind:

1. Die Zeit.
2. Die Massen.
3. Die Temperatur.
4. Die fremden Stoffe.

Die Zersetzung des Baryumsulfats durch das Kaliumcarbonat geht in langsamer Weise vor sich. Die Menge des Baryum-

carbonats nimmt zu und gleichzeitig verlangsamt sich die Einwirkung mehr und mehr, indem sie sich einem bestimmten Werth nähert. Die Zersetzung der ursprünglichen Salze ist nur eine theilweise, und am Ende der Reaction hat man vier Stoffe, nämlich: Baryumsulfat, Kaliumcarbonat, Baryumcarbonat und Kaliumsulfat. Die relativen Verhältnisse dieser vier Substanzen hängen von der Temperatur und den Massen der ursprünglichen und der fremden Stoffe ab.

Die Dauer der Reaction ist schwer zu bestimmen; wenn die Wirkung der Salze sich dem Grenzwerth nähert, werden die zersetzten Mengen kleiner und kleiner und die Beobachtungsfehler übertreffen sie schliesslich an absolutem Betrage. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die zur Vollendung nothwendige Zeit mathematisch unendlich ist, doch ergeben die Versuche eine begrenzte Zeit, nach welcher die zersetzten Mengen unmerklich werden. Die gleichen Erscheinungen, nur in umgekehrter Ordnung, beobachtet man bei der Zersetzung des Baryumcarbonats durch Kaliumsulfat.

Angenommen, man nehme 100 Molekeln Baryumsulfat und 100 Molekeln Kaliumcarbonat, so findet man einen bestimmten Grenzwerth, z. B. 20 Molekeln Baryumcarbonat. Wenn man nun 100 Molekeln Baryumcarbonat und 100 Molekeln Kaliumsulfat nimmt, so findet man unter denselben Bedingungen einen bestimmten Endwerth ξ. Es ist dann sehr wahrscheinlich, dass die beiden Endwerthe einander entsprechen; das heisst, ξ muss $80 = 100 - 20$ sein. Die Versuche ergeben zwar nicht genau diesen Werth; man findet ξ stets kleiner als 80; doch die Ursache dieser Differenz ist wahrscheinlich besonderen Umständen zuzuschreiben, welche wir später entwickeln werden.

Betreffs des Einflusses der Massen zeigen unsere Versuche, dass durch Vermehrung des Kaliumcarbonats die Zersetzung des Baryumsulfats beschleunigt wird (s. Serien 12 bis 15). Durch Vermehrung des Baryumsulfats erhält man ein analoges Resultat, doch ist die absolute Vergrösserung des Endwerths dann viel geringer. Man kann eine vollständige Zersetzung des Baryumsulfats durch einen genügenden Ueberschuss [14] von Kaliumcarbonat herbeiführen, eine bereits von *H. Rose**) beobachtete Thatsache. Es ist jedoch sehr schwierig, die kleinste Menge von Kaliumcarbonat zu bestimmen, welche die vollständige Zersetzung hervorbringt. Wenn die Mengen Kalium-

*) Pogg. Annal. 1855.

carbonat sehr gross sind, werden die Versuche unsicher und die unveränderten Mengen von Baryumsulfat werden klein genug, um von der Grössenordnung der Beobachtungsfehler zu werden.

H. Rose hat gefunden, dass die Anwesenheit einer genügenden Menge von Kaliumsulfat die Einwirkung des Kaliumcarbonats auf Baryumsulfat vollständig verhindert. Wir haben die Wirkung des Kaliumsulfats für eine Reihe verschiedener Werthe untersucht (s. Serie 15).

Der Einfluss der Temperatur offenbart sich in der Veränderlichkeit des Grenzwerthes und der Geschwindigkeit. Erhöhung der Temperatur begünstigt die Zersetzung des Baryumsulfats.

Die Serien 12, 16 und 17 ergeben folgendes Resultat für gleiche Molekeln der beiden Salze.

Temperatur	Grenzwerth
100°	17,5
18°	3,5
4°	1,9.

Die Geschwindigkeit der Reaction wird durch Temperaturerhöhung beschleunigt (vergl. die Nrr. 5 und 10).

Der Einfluss der fremden Stoffe ist für die verschiedenen Stoffe verschieden; es giebt Stoffe, welche die Zersetzung des Baryumsulfats begünstigen, und andere, welche im entgegengesetzten Sinne wirken. So erhöht Kaliumchlorid die Bildung von Baryumcarbonat, während die Vermehrung des Wassers die Bildung dieses Salzes verringert.

§ 2.

In den unterhalb 15° ausgeführten Versuchen haben wir Glasflaschen benutzt, deren Durchmesser gleich 40 mm und 50 mm und deren Höhe etwa gleich 70 mm war. Wenn wir sehr concentrirte Lösungen von Kaliumcarbonat anwandten, gebrauchten wir Flaschen aus Feinsilber. Um eine constante Temperatur von 4° zu unterhalten, setzten wir die Flaschen in ein Gefäss mit doppelten Wänden; dies Gefäss wurde an einen kalten Ort gestellt und fortdauernd Eisstücke hineingegeben; die Temperatur wies nur sehr geringe Schwankungen auf und war im Mittel etwa 4°.

Die Versuche bei 100° können nicht in Glasflaschen ausgeführt werden, weil das Glas vom Kaliumcarbonat angegriffen wird. Wir haben deshalb Flaschen von Feinsilber oder Platin angewandt. Der Durchmesser gleich 60 mm und die Höhe gleich 70 mm ungefähr. Diese Flaschen waren mit einem Kautschukstopfen versehen, durch welchen eine Glasröhre ging. Diese Röhre von etwa 0,7 m Länge war an beiden Enden in feine Spitzen ausgezogen. Hierdurch wurde erreicht, dass fast kein Wasser während der Reaction verdampfte; denn das verdampfte Wasser steigt in der Röhre auf, condensirt sich und fliesst in die Flasche zurück. Ein besonderer Versuch zeigte uns, dass das während 9 Stunden verdampfte Wasser nur 0,052 g wog. Die Flaschen wurden in kochendes Wasser gestellt. Sie ragten etwas über die Oberfläche heraus und die Temperatur der Lösung schwankte wahrscheinlich zwischen 99° und 100°.

Nach Verlauf der bestimmten Zeit wurde die Substanz schnell in ein Filter gegossen und dann mit Wasser von derselben Temperatur gewaschen, bei welcher die Reaction vor sich gegangen war. Nach einigen Minuten waren fast alle löslichen Salze von den unlöslichen getrennt, und während der Filtration fand keine merkliche Reaction statt.

Die Flasche, die zum Auswaschen diente, war mit einer spitzwinkelig gebogenen Röhre versehen und mit Hülfe dieser Röhre führten wir die unlöslichen Salze vollständig in das Filter über; zunächst wurden sie mit Wasser bis zur vollständigen Filtration der Sulfate gewaschen; dann wurde das Baryumcarbonat mit verdünnter [15] Chlorwasserstoffsäure (1 Theil concentrirter Säure auf 10 Theile Wasser) gelöst; das gebildete Baryumchlorid wurde filtrirt und in einem Glas aufgesammelt. Schliesslich wurde die Chlorwasserstoffsäure mit Wasser ausgewaschen und der Baryumsulfatniederschlag im Filter getrocknet, geglüht und endlich gewogen. Um die Analyse zu bestätigen, haben wir öfters die Menge des von der Chlorwasserstoffsäure aufgelösten Baryums durch Fällung mit Schwefelsäure bestimmt. In den folgenden Versuchsserien findet man diese Mengen angegeben. Wenn die Versuche absolut exact wären, müssten die beiden Mengen der Baryumsalze die Summe 100 geben; wie man in den Versuchsserien sieht, schwankt die Summe im Allgemeinen zwischen 99 und 99,5.

Der Verlust ist wahrscheinlich der Löslichkeit des Baryum-

carbonats zuzuschreiben, wovon eine gewisse Menge während der ersten Filtration durch das Filter gegangen ist.

Das Baryumsulfat und Baryumcarbonat wurden beide auf nassem Wege hergestellt, durch Fällung von Baryumchlorid mit Schwefelsäure oder Ammoniumcarbonat. Die Fällung wurde in der Hitze ausgeführt, und die unlöslichen Salze mit heissem Wasser gewaschen, dann bei einer Temperatur über 100° getrocknet. Die Salze waren nicht wasserfrei, sondern das Baryumsulfat enthielt noch 0,18 g Wasser auf 100 und das Carbonat 0.14 auf 100. Manchmal benutzten wir wasserfreies Baryumsulfat, jedoch in den meisten Versuchen wandten wir das getrocknete Salz an und führten dann in die Rechnungen das wasserfreie Salz ein. Die Mengen von Baryumsulfat und Baryumcarbonat wurden für jeden Versuch abgewogen, während die Alkalisalze in Lösungen von bekanntem Titer genommen wurden.

Um die Beobachtungsfehler zu erkennen, wiederholten wir denselben Versuch ein oder mehrere Male; auf diesem Wege fanden wir, dass die Versuche mit Baryumsulfat und Kaliumcarbonat sehr gut übereinstimmen; jedoch die Versuche über die Zersetzung des Baryumcarbonats sind ziemlich unsicher, und die wiederholten Versuche ergaben nicht dasselbe Resultat. Die sonderbare Erscheinung rührt zweifellos vom Baryumsulfat her, welches sich in sehr compacter Form bildet und das Baryumcarbonat überzieht, indem es die Einwirkung des Kaliumsulfats auf letzteres verhindert. Diese Annahme findet ihre Bestätigung in folgendem Umstand.

Wenn wir die Baryumcarbonatflaschen schüttelten, stimmten die Versuche ziemlich gut überein; das gebildete unlösliche Salz wurde vertheilt und störte nicht mehr die Einwirkung des Kaliumsulfats auf das Baryumcarbonat. Derselbe Umstand ist es auch, in dem wir die Ursache der Schwierigkeit suchen, den Grenzwerth in den Reactionen zwischen Baryumcarbonat und Kaliumsulfat zu bestimmen.

§ 3.

In den beiden vorhergehenden Paragraphen haben wir die Einwirkung des Baryumsulfats auf Kaliumcarbonat und die Rückbildung dieser beiden Salze erörtert. Alles was wir über diese Salze entwickelt haben, findet auch auf die anderen Salze Anwendung, welche sich in den folgenden Tabellen angeführt finden.

Wir bezeichnen
mit t die Zeit oder die Dauer der Reaction;
» u die Anzahl Molekeln der ursprünglichen Stoffe;
» x die zersetzte Menge des unlöslichen Stoffes;
» y die unveränderte Menge desselben Stoffes; x und y sind in Procenten ausgedrückt;
» Q den Anfangswerth des unlöslichen Stoffes in Grammen.

Bei der Berechnung der relativen Verhältnisse der reagirenden Stoffe haben wir stets einen dieser Stoffe gleich 1 Molekel gesetzt; in der letzten Columne findet sich die absolute Menge Q des unlöslichen Stoffes; mit diesem Werth kann man die absoluten Mengen aller Stoffe berechnen.

Wir haben eine Anzahl unserer Versuche graphisch dargestellt und haben dabei die Zeit oder die Molekelzahl als Abscissenaxe und x als Ordinatenaxe genommen.

[16] Einfluss der Zeit.

(Serien Nr. 1—11.)

Serie Nr. 1 (s. Taf. I).

Temperatur = 100°

1 Mol. Baryumsulfat + 1 Mol. Kaliumcarbonat + 66,67 Mol. Wasser.

t Stunden	x	y	Q Baryumsulfat
5,4		75,55	2,4393 g
23	26,5	73,36	1,8673
36,4	27,4	73,0	1,6985

1 g Baryumsulfat ist äquivalent 5,23 cc der Kaliumcarbonatlösung.

Serie Nr. 2 (s. Taf. I).

Temperatur = 100°.

1 Mol. Baryumsulfat + 1 Mol. Kaliumcarbonat + 100 Mol. Wasser.

t Stunden	x	y	Q Baryumsulfat
0,35	13,04	85,9	1,0770 g
0,73	18,3	81,3	1,0621 g
1,5	18,9		0,9892
2,6	22,3	77,2	1,4138
5,0		76,6	1,0620
7,5	23,6	76,0	1,2200
9,3	23,3	76,2	1,2562
24	23,5	76,6	1,2657
48	23,5	76,2	1,2512
70	23,6	76,1	1,4384

1 g Baryumsulfat ist äquivalent 7,807 cc der Lösung.

Serie Nr. 3 (s. Taf. I).

Temperatur = 100°.

1 Mol. Baryumsulfat + 1 Mol. Kaliumcarbonat + 500 Mol. Wasser

t Stunden	x	y	Q Baryumsulfat
1	8,5	89,7	1,2251 g
6,5	16,5	82,7	0,9202

t	x	y	Q
24	17,2	84,3	1,3726 g
40,6		81,8	1,1580
45,2	16,5	81,8	1,0087
68,0	16,95		1,1325
70	17,4	82,4	1,1581
117		82,4	0,8834

Lösung von Nr. 2. Für die beiden letzten Versuche verwandten wir die Lösung von Nr. 15.

Serie Nr. 4 (s. Taf. I).

Temperatur = 100°.

1 Mol. Baryumsulfat + 1 Mol. Kaliumcarbonat + 1000 Mol. Wasser.

t Stunden	x	y	Q Baryumsulfat
1	8,7	90,5	1,0856 g
2	11,1	89,02	0,9481
6,5		85,5	1,0802
24	12,7	86,24	1,0511
79	14,2	84,1	0,4568

Lösung von Nr. 2.

[17] Serie Nr. 5 (s. Taf. I).

Temperatur = 100°.

1 Mol. Baryumcarbonat + 1 Mol. Kaliumsulfat + 100 Mol. Wasser.

t Stunden	x	y	Q Baryumcarbonat
0,667	37,7		1,0407 g
1	44,1	55,3	1,1526
1	43,2		1,1355
1,1	41,8		1,1474
1,2	43,7	56,6	1,0679
2	50,7		1,0262 g
2,8	54,1	46,2	1,0020
3	54,4		0,9762
3,8	53,2	46,4	0,9719
4	55,8		1,1230
4	58,0	42,1	1,0540
8,5	61,1	39,4	1,7446
11	62,6	37,6	1,1173
16,1	65,7	34,2	1,8111
18,9	65,9	34,1	1,0150
25	66,5	33,7	1,1030
30	68,0		1,0920
46	70,5	29,4	1,0551
58,3	70,2		1,6726
72	69,3	30,6	1,8235
72	72,1	27,9	1,2343

1 g Baryumcarbonat äquivalent 9,344 cc der Kaliumsulfatlösung.

Serie Nr. 6 (s. Taf. I).

Temperatur = 100°.

1 Mol. Baryumcarbonat + 1 Mol. Kaliumsulfat + 500 Mol. Wasser.

t Stunden	x	y	Q Baryumcarbonat
1	35,5	63,6	1,0416 g
3	52,3	47,6	1,0805
9	60,1	39,4	1,0977
19	66,9	32,6	1,2712
46,6	69,9	29,2	1,1155
112,3	76,2	21,1	0,6273
255	73,8	25,9	1,0406
255	72,4	27,0	1,6513
279	80,1	20,1	1,1880
403	80,0	19,2	1,0159

Lösung von Nr. 5.

Serie Nr. 7 (s. Taf. I).

Temperatur = 100°.

1 Mol. Baryumcarbonat + 1 Mol. Kaliumsulfat + 1000 Mol. Wasser.

t Stunden	x	y	Q Baryumcarbonat
1,8	36,8	60,9	1,0910 g
1,8	35,7	62,5	1,0020
5,6	54,0	44,5	0,9556
8,6	55,8	43,0	0,7977
21,2	66,3	31,3	0,8354
46,5	68,8	29,6	0,8614

Lösung von Nr. 5.

Serie Nr. 8 (s. Taf. II)

Temperatur = 15°.

1 Mol. Baryumsulfat + 5 Mol. Kaliumcarbonat + 500 Mol. Wasser.

a) Baryumsulfat, 0,18 % Wasser einschliessend.

t Tage	y	Q Baryumsulfat
0,44	94,9	0,9164
0,44	94,8	0,9438
1	91,9	1,0571
2	86,7	0,9733
5	83,6	0,9194
6	83,1	1,0586
10	82,1	1,0680
14,1	82,3	0,9926
17,2	82,3	1,2013
[18] 25	82,0	0,9283
28	79,7	1,1116
30	80,1	1,0276
45	80,9	0,9568

b) Baryumsulfat, wasserfrei.

2,6	93,8	1,0635
6	91,1	1,3060
12,3	85,5	1,2958
35	83,8	1,2540
61	83,1	2,7245

1 g Baryumsulfat äquivalent 39,04 cc Lösung.

Serie Nr. 9 (s. Taf. II.)

Temperatur = 3°.

1 Mol. Baryumsulfat + 1 Mol. Kaliumcarbonat + 100 Mol. Wasser.

t Tage	y	Q Baryumsulfat
3	98,0	0,8175
7,4	97,2	0,9420
12,2	97,4	1,0217
17	97,1	0,9458
32,3	96,8	1,0810
36	96,8	0,9533
50	96,5	1,0940
410	95,9	0,9618
421	95,9	0,9658

Lösung von Nr. 2.

Serie Nr. 10 (s. Taf. II).

Temperatur = 3°.

1 Mol. Baryumcarbonat + 1 Mol. Kaliumsulfat + 100 Mol. Wasser.

t Tage	x	Q Baryumcarbonat
0,36	39,4	0,9117
0,5	46,1	0,9831
0,8	58,1	0,9437
0,9	62,2	0,9272
3	65,2	1,0101

t	x	Q
5,2	73,3	0,9874
7,8	74,6	1,0905
10	84,3	0,9851
12,3	81,4	0,8662
16	81,7	0,9676
20	85,1	1,1826
32	85,9	1,2370
40	88,6	1,1838
50	90,5	1,0546
60	91,2	1,1075
379	91,6	1,0121
400	92,9	1,1594
411	92,3	1,0550

Lösung von Nr. 5.

Serie Nr. 11 (s. Taf. II).

Temperatur = 5°.

1 Mol. Baryumcarbonat + 5 Mol. Kaliumsulfat + 500 Mol. Wasser.

t Stunden	x	Q Baryumcarbonat
4	52,4	1,1800
8	61,7	1,1722
21,8	78,0	1,0680
72,1	96,0	1,1924
171,3	97,0	0,9841

1 g Baryumcarbonat äquivalent 46,72 cc der Lösung.

[19] **Einfluss der Massen.**

(Serien Nr. 12—17, s. Taf. III.)

Serie Nr. 12. Temperatur = 100°.

1 Mol. Baryumsulfat + n Mol. Kaliumcarbonat + 500 Mol. Wasser.

a) Die Kaliumcarbonatlösung, von der 15,7 cc äquivalent 1 g Baryumsulfat, war nicht rein.

n	x	y	Q Baryumsulfat	t Stunden
¼	3,6	96,4	2,2828	55
½	7,9	92,0	1,8022	55
1	17,5	siehe Serie Nr. 3		
2	36,1	63,3	1,4023	109
3	56,9	42,6	1,2589	109
4	78,2	20,9	1,3068	109
5	96,2	2,3	1,3328	113
7,5	98,4	2,5	1,2604	112
7,5	97,1	3,0	1,3340	163

b) 1 g Baryumsulfat äquivalent 15,5 cc der neuen Lösung.

1		82,4	0,8834	89
2		60,5	0,8143	67
2,5		50,0	0,9155	71
3,5		25,4	0,9825	67

n	x	y	Q	t
3,5		28,1	1,1345	71
5	99,2	1,0	1,0500	69
6		2,9	1,3640	62

In den beiden Lösungen ist 1 Mol. Baryumcarbonat 200 Mol. Wasser äquivalent, und in den Versuchen wurde das nothwendige Wasser zugefügt.

Serie Nr. 13. Temperatur = 100°.

n Mol. Baryumsulfat + 1 Mol. Kaliumcarbonat + 500 Mol. Wasser.

n	x	y	Q Baryumsulfat	t Stunden
$\frac{1}{4}$	15,5	9,5	1,1324	163
$\frac{1}{2}$	16,6	32,9	0,9561	109
1	17,5	siehe Serie Nr. 3.		
2	16,3	182,3	1,8443	63,3
4	14,8	381,5	3,5224	63,5
5	18,5	480,3	3,2537	113

Lösung von Nr. 2.

Serie Nr. 14. Temperatur = 100°.

1 Mol. Baryumsulfat + 1 Mol. Kaliumcarbonat + n Mol. Wasser.

n	x	y	Q Baryumsulfat	t Stunden
66,67	27,0	siehe Serie Nr. 1.		
100	24,0	» » » 2.		
500	17,5	» » » 3.		
600	15,8	83,0	1,2518	27
1000	15,0	siehe Serie Nr. 4.		

Serie Nr. 15. Temperatur = 100°.

1 Mol. Baryumsulfat + n Mol. Kaliumcarbonat + m Mol. Kaliumsulfat + 500 Mol. Wasser.

n	m	x	y	Q Baryumsulfat	t Stunden
1,5	$\frac{1}{4}$	1,7	97,7	1,0975	74,5
1,5	$\frac{1}{4}$		96,9	1,0055	120
2	$\frac{1}{4}$	20,5	79,6	1,4544	69
2	$\frac{1}{4}$	17,4	82,4	1,0472	110,5

n	m	x	y	Q	t
2	$\frac{1}{4}$	14,9	84,9	1,1248	40
2	$\frac{1}{4}$	13,4	86,7	1,4312	69
2,5	$\frac{1}{4}$	30,0	69,9	1,5356	75
3	$\frac{1}{4}$	40,7	59,1	1,2032	75
3,8	$\frac{1}{4}$		40,7	1,3038	89
4	$\frac{1}{4}$	56,5	43,0	0,7498	40
6	$\frac{1}{4}$		4,4	1,0692	74
2	$\frac{1}{2}$	99,5	0,5	1,1628	118,5

Lösung von Nr. 12b.

[20] Serie Nr. 16. Temperatur = 18°.

1 Mol. Baryumsulfat + n Mol. Kaliumcarbonat + m Mol. Wasser.

n	m	y	Q
0,889	100	96,6	0,909
0,935	100	96,3	0,9809
4,346	100	20,6	0,8876
0,959	500	96,5	1,0531
2,461	500	92,1	0,9482
5,301	500	78,8	0,9290

Serie Nr. 17. Temperatur = 4°.

1 Mol. Baryumsulfat + n Mol. Kaliumcarbonat + m Mol. Kaliumsulfat + p Mol. Wasser.

n	m	p	y	Q	t Tage
1	0	100	95,9	0,9658	421
1	0	500	98,7	0,9920	34
1	0	500	98,1	0,9101	63
1	0	2000	99,4	1,1214	34
2	0	500	97,0	1,0756	63
4	0	800	94,4	1,0391	39
4	0	800	93,2	0,8728	74
4	0	2000	96,7	1,1692	34
4	0	2000	95,9	1,0217	74
6,73	0	1000	91,2	1,3306	52
10,16	0	2000	90,7	0,8286	40
0,889	0	100	97,9	3,9338	52
4,533	0	800	95,4	1,2101	52
5,456	0	100	24,0	1,2595	130

n	m	p	y	Q	t
4,874	0	200	75,6	1,2640	60
2	0,25	500	99,5	0,9915	31
2	0,25	500	99,6	1,0798	66
3	0,50	800	99,4	1,0480	54
4	0,50	900	99,5	0,9543	54
5	0,50	1100	99,4	0,9946	54
5	0,50	1200	99,5	0,9441	43

Einfluss der Zeit.

(Serien Nr. 18—20, s. Taf. IV.)

Serie Nr. 18.

Temperatur = 4°.

1 Mol. Baryumcarbonat + 1 Mol. Natriumsulfat + 500 Mol. Wasser.

a) Flaschen geschüttelt.

t Tage	x	y	Q Baryumcarbonat
1,6	67,0		0,8822
1,6	64,4		1,1196
3	69,3		0,9832
5	78,4		0,9012
5,9	84,6		0,9280
14	84,2		1,0075
14	84,6		0,9774
30	90,7		0,9866
30	88,9		0,9818

b) Flaschen nicht geschüttelt.

1,6	45,0		0,9927
1,6	49,5		0,8728
3	63,8	36,0	0,9355
3	55,2	44,0	0,9706
5,9	79,4		0,9278
5,9	57,4		1,0574
6	63,0		1,0680
11	79,8		1,0608
11	81,7		0,9534
30	79,3		0,9376
30	80,4		1,3383
53	87,4	11,8	1,1600
53	84,6	14,7	1,0894
90	89,0		0,9035
90	88,6		0,9928
166	91,7		1,0908
166	91,0		1,0988
166	94,0		0,9075
187	91,4		0,9614
187	94,1		1,0117
269	91,9		1,0788

1 g Baryumcarbonat äquivalent 45,71 cc der Lösung.

[21] Serie Nr. 19.

Temperatur = 4°.

1 Mol. Baryumcarbonat + 3 Mol. Natriumsulfat + 500 Mol. Wasser.

a) Flaschen geschüttelt.

t Tage	x	Q Baryumcarbonat
0,96	88,5	0,8566
0,96	91,7	0,6316
2,025	94,7	0,8250
2,025	94,1	0,8744
5	95,0	1,0369
5	94,3	1,0065

b) Flaschen nicht geschüttelt.

t	x	Q
11	96,9	0,5751
11	96,3	0,9776
53	96,4	0,7916
53	96,2	0,9105
166	97,5	0,9333
166	98,8	0,8924

1 g Baryumcarbonat äquivalent 45,83 cc der Lösung.

Serie Nr. 20.

Temperatur = 4°.

3 Mol. Baryumcarbonat + 1 Mol. Natriumsulfat + 500 Mol. Wasser.

a) Flaschen geschüttelt.

t	x	Q
Tage		
0,96	74,4	1,9897
0,96	74,9	2,0606
2,025	82,7	1,9374
2,025	82,4	2,0388
5	87,9	1,9192
5	87,0	2,0573

b) Flaschen nicht geschüttelt.

10,875	89,6	1,9972
10,875	90,7	2,0833
53	94,35	1,9685
53	94,5	1,8569
166	99,4	1,9334
166	93,6	2,2196

Lösung von Nr. 18.

Einfluss der Massen.

(Serien Nr. 21—30, s. Taf. IV.)

Serie Nr. 21.

Temperatur = 100°.

n Mol. Baryumsulfat + 1 Mol. Natriumcarbonat + 500 Mol. Wasser.

n	x	y	Q	t
				Stunden
1	15,6	84,2	1,0703	42,5
$\frac{1}{4}$	15,4	9,5	0,6560	66,5
$\frac{1}{7}$	13,8	0,47	0,6444	94

1 g Baryumsulfat äquivalent 15,46 cc der Lösung, von welcher 1 Mol. 200 Mol. Wasser enthält.

Serie Nr. 22.

Temperatur = 100°.

1 Mol. Baryumsulfat + n Mol. Natriumcarbonat + 500 Mol. Wasser.

n	x	y	Q	t
1		84,8	1,1884	67
1	15,6	84,2	1,0703	42,5
2	33,7	66,3	1,1920	42,5
3,5		39,5	1,2904	67,5
4		29,0	1,2519	117
5		16,3	1,2883	92
7	98,4	0,6	1,1918	91,5
$\frac{1}{4}$		96,7	1,5380	91,5
$\frac{1}{2}$		92,6	1,4614	66

Lösung von Nr. 21.

[22] Serie Nr. 23. Temperatur = 100°.

1 Mol. Baryumsulfat + 1 Mol. Natriumcarbonat + n Mol. Wasser.

n	x	y	Q	t Stunden
200		83,2	2,7898	42
500	15,5	84,5	siehe Serie Nr. 22.	
1000		85,8	1,4200	41

Lösung von Nr. 21.

Serie Nr. 24. Temperatur = 100°.

1 Mol. Baryumsulfat + n Mol. Natriumcarbonat + 0,2956 Mol. Natriumsulfat + 500 Mol. Wasser.

n	x	y	Q	t Stunden
1,5		99,4	1,2890	43
2		99,2	1,1238	43
2		96,7	0,9590	117
3		76,6	1,0187	74
3,86	43,6	56,1	1,5842	115
4,10	43,9	55,9	1,3586	139
4,73	55,8	44,1	1,3622	139
9		6,8	1,0334	74

Lösung von Nr. 21.

Serie Nr. 25. Temperatur = 100°.

1 Mol. Baryumsulfat + m Mol. Kaliumcarbonat + n Mol. Natriumcarbonat + p Mol. Natriumsulfat + 500 Mol. Wasser.

m	n	p	x	y	Q	t Stunden
0,5	0,5	0	16,4	83,6	1,4320	69
1	1	0	36,6	63,2	0,8516	69
0,5	3,5	0		26,5	0,8439	70
1,5	2,5	0	70,4	30,0	1,0979	71
2	0	0,25		81,3	0,9903	60

Lösungen von Nr. 21, 24 und 12b.

Serie Nr. 26. Temperatur = 100°.

1 Mol. Baryumsulfat + n Mol. Kaliumoxalat + m Mol. Wasser.

m	n	x	y	Q	t Stunden
1	500		99,2	1,2712	133
2	500	0,9	98,9	0,9362	133
10	500	2,1	97,9	0,9176	45
5	1000		98,9	0,9709	133,3

1 g Baryumsulfat äquivalent 15,63 cc der Lösung, von welcher 1 Mol. 200 Mol. Wasser enthält.

Serie Nr. 27. Temperatur = 100°.

1 Mol. Baryumcarbonat + n Mol. Kaliumoxalat + 500 Mol. Wasser.

n	x	y	Q	t Stunden
1	Spur		1,0111	90
10	2,1	97,9	0,8972	46

Lösung von Nr. 26.

Serie Nr. 28.

1 Mol. Baryumoxalat + 1 Mol. Kaliumsulfat + n Mol. Wasser.

t	n	x	y	Q	Temperatur
3,9 Tg.	500	79,4	17,5	0,6444	8°
7,9 »	500	89,1	10,6	0,9236	8°
22,8 »	500	94,8	5,1	0,9493	8°
13,8 »	1000	88,3	11,7	0,9238	8°
7,8 Std.	100	84,1		1,0695	15°
24,3 »	500	78,5	20,4	0,8845	15°
5,7 »	500	99,5	8,2	1,0890	15°
43 »	500	93,7	4,8	1,0738	100°

Serie Nr. 29.

500 Mol. Wasser.

	x	y	Q	t	Temperatur
1 Mol. Baryumcarbonat + 1 Mol. Kupfersulfat	37,5	61,2	1,0000	23,4 St.	5°
1 Mol. Baryumcarbonat + 1 Mol. Kupfersulfat		25,2	0,9700	5,6 St.	5°
1 Mol. Calciumoxalat + 1 Mol. Natriumcarbonat		25,0	0,9622	6,8 St.	100°

[23] Serie Nr. 30. Temperatur = 100°.

1 Mol. Baryumsulfat + 1 Mol. Kaliumcarbonat + X + 500 Mol. Wasser.

	x	y	Q	t
X = 1,35 Mol. Kaliumchlorid	19,4	80,2	1,1078	90,5 Std.
= 2,93 Mol. »	20,3	79,1	1,0576	113 »
= 5 Mol. Kaliumoxalat	22,0	78,0	1,0698	90 »

Lösung von Nr. 12b.

§ 4.

Die Einwirkung der Säuren auf die Metalle. Wir haben nur Säuren untersucht, deren Einwirkung auf die Metalle Wasserstoff erzeugt. Die in der Zeiteinheit entwickelte Menge Wasserstoff dient zur Messung der Reactionsgeschwindigkeit in einem gegebenen Augenblick. Wir bezeichnen als mittlere Geschwindigkeit der Reaction das Verhältniss zwischen der ganzen Wasserstoffmenge und der Reactionsdauer. Wir benutzten stets einen Ueberschuss von Säure, so dass die ganze Metallmenge in Salz übergeführt wurde. Bedenkt man, dass die Gesammtmenge des Wasserstoffs aus dem Gewicht des Metalls berechnet werden kann, so bestimmt man die mittlere Geschwindigkeit aus dem bekannten Gewicht des Metalls und der zur Vollendung der Reaction nothwendigen Zeit. Bei mehreren Reactionen haben wir nur diese Endzeit bestimmt.

Die die Reaction beeinflussenden Bedingungen sind:

1. Die Zeit.
2. Die Natur und Menge der Säure.
3. Die Natur und Oberfläche des Metalls.
4. Die Temperatur.
5. Die fremden Stoffe.

Die in unseren Versuchen benutzten Metalle hatten die Form cylindrischer Drähte. Die Geschwindigkeit ändert sich mit der Zeit: zuerst wächst sie, erreicht ein Maximum und nimmt dann bis Null ab. Diese Veränderlichkeit der Geschwindigkeit rührt von der Aenderung der Oberfläche des Metalls her, welches nicht homogen ist; die Oberfläche nimmt durch die Einwirkung der Säure zu, welche zuerst deren wenigst reine Punkte angreift und so eine von Löchern durch-

bohrte Oberfläche hervorbringt; dann aber erreicht die Oberfläche ihr Maximum, weil die Masse des Metalls sich stetig verringert, und schliesslich nähert sich die Masse dem Werth Null und die Oberfläche nimmt rapide bis Null ab. Gleichzeitig mit dem Verschwinden des Metalls entsteht ein Salz und bleibt in Lösung. Die Gegenwart dieses Salzes scheint im Allgemeinen die Geschwindigkeit zu verzögern. Wenn dies Salz wenig löslich ist, verursacht es durch Ueberziehen des Metalls eine mechanische Wirkung. Diese Wirkung kann hinreichend werden, um diejenige der Säure zu verhindern, wie man dies bei concentrirter Schwefelsäure und Zink oder Eisen sieht. In dem Maassstabe jedoch, wie Salz entsteht, verringert sich der Säuretiter, und die Geschwindigkeit nimmt ab. Diese beiden Bedingungen üben einen grossen Einfluss, wie man aus Serie 7 in § 11 ersieht. Wendet man verdünnte Säuren und genügende Säuremengen an, so verringert man diese beiden Störungen.

Im Allgemeinen verursacht concentrirte Säure eine grössere Geschwindigkeit, als verdünnte; Schwefelsäure und Essigsäure weichen von diesem Gesetz ab, wenn ihre Concentration sehr gross wird, doch ist diese Störung der Unlöslichkeit der gebildeten Salze zuzuschreiben. Die Geschwindigkeit wächst mit der Oberfläche des Metalls; ein flachgedrückter Cylinder ergiebt eine viel grössere Geschwindigkeit, als derselbe in seinem ursprünglichen Zustand. Vergleicht man Drähte desselben Metalls, so findet man, dass die Geschwindigkeit in dem Maasse abnimmt, wie die Dicke wächst.

Die Geschwindigkeit nimmt rapide zu mit der Temperatur. Die Gegenwart eines fremden Stoffes übt einen beträchtlichen Einfluss aus: manche Stoffe begünstigen die Reaction; andere verzögern sie, und diese Stoffe bleiben während der ganzen Reaction ungeändert. Die Wirkung einer Mischung von zwei Säuren ist im Allgemeinen stärker als die einer einzigen, und die Geschwindigkeit ist grösser als die Summe der Geschwindigkeiten, [24] welche jede einzelne Säure hervorbringt. Daraus geht hervor, dass die Säuren, ebenso wie die fremden Stoffe, eine specifische Wirkung ausüben.

Wenn man eine Mischung von Salzsäure und Essigsäure einwirken lässt, so ist die Wirkung sehr eigenthümlich.[12]) Ein kleiner Zusatz von Essigsäure zur Salzsäure vermindert die Geschwindigkeit; durch Vermehrung der Essigsäuremenge wächst die Geschwindigkeit und erreicht ein Maximum; durch

noch weitere Vermehrung jedoch nimmt die Geschwindigkeit stetig ab (vergl. Serie 3 bis 6 in § 10).

Es ist ersichtlich, dass Zusatz eines durch die Säure zersetzlichen Salzes die Wirkung dieser Säure auf das Metall ändert. Setzt man beispielsweise Natriumsulfat einer Salzsäurelösung hinzu, so wird die Lösung wahrscheinlich Natriumsulfat, Natriumchlorid, Schwefelsäure und Salzsäure enthalten. Statt der Wirkung der ursprünglichen Säure hat man diejenige einer Mischung zweier Säuren auf das Metall, was sich durch eine verschiedene Geschwindigkeit kundgiebt; wir sehen in diesem Umstande eine Methode, die gegenseitige Einwirkung löslicher Substanzen zu untersuchen.

Diese Erscheinung ist recht deutlich, wenn man eine Mischung von Salzsäure und Natriumacetat nimmt. Essigsäure wirkt nur langsam auf Zink ein, und diese Mischung zeigt auch eine ziemlich kleine Geschwindigkeit, was von der Bildung von Essigsäure herrührt.

§ 5.

Wir benutzten Metalldrähte von 50 bis 100 mm Länge, und die Menge der angewandten Lösung schwankte zwischen 50 cc und 300 cc. Der Metalldraht wurde senkrecht gestellt oder befand sich umgebogen in cylindrischen Röhren, deren Durchmesser von 36 mm bis 46 mm schwankte; man erhält das gleiche Resultat für diese beiden Stellungen; legt man jedoch den Draht auf den Boden des Rohres, so findet man eine geringere Geschwindigkeit. Die Rohre wurden in einem grossen Gefäss voll Wasser von constanter Temperatur aufgestellt. Um die in jedem Augenblick entwickelten Wasserstoffmengen zu bestimmen, waren die Rohre mit einem Kautschukstopfen versehen, durch welchen ein Thermometer und eine ∾-förmige Röhre gingen. Das andere Ende dieser Röhre endigte in einem grossen Gefäss voll Wasser von constanter Temperatur. Ueber diesem offenen Ende befand sich ein graduirtes Rohr; der entwickelte Wasserstoff ging durch die Röhre und stieg in dem graduirten Rohr auf, wo das Wasserstoffvolum abgelesen wurde.

Wir benützten titrirte Säuren, von welchen man mit einer graduirten Bürette bekannte Mengen entnahm. Die angewandten Salze waren im Allgemeinen gewogen. Die Dichte der Lösungen wurde durch Wägung eines bestimmten Volums

(250 cc oder 500 cc) ermittelt. Durch Vergleich der Versuche findet man, dass die Beobachtungsfehler sich bis auf 0,05 der Gesammtmenge des Wasserstoffs belaufen, und die Grösse der Unsicherheit der Endzeiten ist dieselbe. Die Fehler sind also zu gross, was von der Ungleichmässigkeit der Metalldrähte herrührt. Gegen Schluss der Reaction fielen kleine Metalltheilchen auf den Boden der Rohre nieder und entwickelten lange Wasserstoffblasen, besonders wenn die Säure ziemlich verdünnt war. Es ist daher ziemlich schwierig, die Endzeit exact zu bestimmen. Die untersuchten Metalle sind:

Zink	Nr. a,	wovon	100 mm	0,6000 g wiegen;
Zink	Nr. b,	wovon	100 mm	0,1214 g wiegen;
Zink	Nr. c,	wovon	100 mm	0,5094 g wiegen;
Zink	Nr. d,	wovon	100 mm	0,8674 g wiegen;
Magnesium	Nr. a,	wovon	100 mm	0,0493 g wiegen;
Magnesium	Nr. b,	wovon	100 mm	0,06014 g wiegen;
Aluminium	Nr. a,	wovon	100 mm	0,2025 g wiegen;
Aluminium	Nr. b,	wovon	100 mm	0,0819 g wiegen;
Eisen	Nr. a,	wovon	100 mm	0,5450 g wiegen;
Eisen	Nr. b,	wovon	100 mm	0,2287 g wiegen.

[25] Die benutzten Säuren sind: Salzsäure, Schwefelsäure und Essigsäure.

Die fremden Stoffe sind: Alkohol, Ammoniumchlorid, Zinkchlorid, Natriumchlorid, Natriumsulfat, Zinksulfat, Natriumacetat, Magnesiumsulfat, Calciumchlorid.

In den folgenden Tabellen bezeichnen wir mit:

t die Zeit;

y die absolute, während der Zeit t entwickelte Wasserstoffmenge;

v die Geschwindigkeit oder in der Minute entwickelte Menge;

x die relative Wasserstoffmenge in Procenten;

u die relative Geschwindigkeit in Procenten pro Minute;

M die Gesammtmenge der benutzten Lösung;

q das Gewicht der Säure in 100 cc der Lösung bei 18°;

p das Gewicht des fremden Stoffes in 100 cc der Lösung bei 18°;

D die Dichte oder das specifische Gewicht der Lösung bezogen auf Wasser bei 18°;

T die Endzeit oder Reactionsdauer;

V die relative mittlere Geschwindigkeit pro Minute in Procenten, also $\frac{100}{T}$.

Bezeichnen wir den der Zeit $t = T$ entsprechenden Werth von y mit Y, so ersieht man, dass Y die Gesammtmenge des entwickelten Wasserstoffs ist, und man erhält:

$$x = \frac{y}{Y}100 \quad \text{und} \quad u = \frac{v}{Y}100;$$

und

$$y = \frac{x}{100}Y \quad \text{und} \quad v = \frac{u}{100}Y.$$

Betrachtet man die beiden aufeinanderfolgenden Zeiten t und t', welchen y und y', x und x' entsprechen, so wird für die Zeit $\frac{t+t'}{2}$:

die Geschwindigkeit $v = \frac{y'-y}{t'-t}$ und

die relative Geschwindigkeit $u = \frac{x'-x}{t'-t}$.

In mehreren unserer Versuchsreihen geben wir nur die Werthe von x und y an, aus denen man die Werthe von v und u leicht berechnen kann.

Bei der graphischen Darstellung der Versuche haben wir die Zeit t als Abscissenaxe genommen und die relative Wasserstoffmenge x oder die relative Geschwindigkeit u als Ordinatenaxe; bei den Versuchen über den Einfluss der Massen und der fremden Stoffe haben wir den Gehalt an Säure q oder an fremdem Stoffe p als Abscissenaxe und die Endzeit T als Ordinatenaxe genommen.

[26] § 6.

Einfluss der Zeit.

Zink + Salzsäure bei 18°.

100 mm Zink Nr. a. M = 250 cc.

(Serien Nr. 1—5, s. Taf. V.)

Serie Nr. 1.

100 mm Zink = 0,6037 g; q = 4,76 g.

t Minuten	y Wasserstoff cc	v Geschwindigkeit cc	x %
		0,7	
3	0,2	0,6	0,1
5	1,3	1,1	0,6
7	3,5	2,0	1,6
9	7,5	2,9	3,3
12	16,1	3,9	7,3
14	23,9	4,7	10,8
16	33,2	5,2	15,0
18	43,5	5,9	19,6
20	55,2	6,3	24,9
22	67,8	7,0	30,5
24	81,7	7,4	36,8
24,5	85,4	7,8	38,5
25	89,3	8,0	40,2
26	97,3	8,5	43,8
28	114,3	9,2	51,5
29	123,5	9,4	55,6
30	132,9	9,9	59,9
31	142,8	10,1	64,3
32	152,9	10,2	68,9
33	163,1	10,0	73,5
34	173,1	10,0	78,0
34,2	175,1	10,1	78,9
35	183,2	9,2	82,5
36	192,4	8,0	86,7
38	208,3	5,1	93,8
40	218,4		98,4
41	220,7	2,3	99,4
43	222,0	0,7	100
45	Ende	0,0	

Serie Nr. 2.

100 mm Zink = 0,6003 g; q = 7,14 g.

t Minuten	y cc	v cc	x %
		0,3	
1	0,3	0,8	0,1
2	1,1	1,7	0,5
3	2,8	2,8	1,3
4	5,6	4,2	2,5
5	9,8	5,5	4,4
6	15,3	6,7	6,9
7	22,0	8,0	9,9
8	30,0	9,1	13,5
9	39,1	10,3	17,6
10	49,4	11,7	22,3
11	61,1	12,9	27,5
12	74,0	13,8	33,4
12,5	80,9	14,8	36,5
13	88,3	15,8	39,8
13,5	96,2	16,8	43,4
14	104,6	17,4	47,1
14,5	113,3	19,0	51,1
15	122,8	19,4	55,4
15,5	132,5	20,6	59,7
16	142,8	20,4	64,4
16,5	153,0	20,6	69,0
17	163,3		73,6

t	y	v	x	t	y	v	x
17,5	173,0	19,4	78,0	20	211,7	11,3	95,4
18	182,5	19,0	82,3	20,5	216,1	8,8	97,4
18,5	191,2	17,4	86,2	21	219,4	6,6	98,9
19	199,1	15,8	89,7	22	221,7	2,3	99,9
19,7	208,3	11,7	93,3	22,5	221,9	0,4	100

[27] Serie Nr. 3.

q = 9,54 g.

	100 mm Zink = 0,5990 g. a.		100 mm Zink = 0,6052 g. b.		100 mm Zink = 0,6041 g. c.	
t Minuten	y	x	y	x	y	x
1	0,5	0,2	0,5	0,2	0,9	0,4
1,5	1,4	0,6				
2	3,3	1,5	3,7	1,6	5,1	2,3
2,5	5,9	2,6	6,4	2,8	8,1	3,6
3	9,3	4,2	10,0	4,4	12,1	5,4
3,5	12,5	5,6	14,1	6,2	16,6	7,4
4	18,5	8,3	19,2	8,5	22,1	9,9
4,5	24,2	10,8	24,9	11,0	28,1	12,6
5	30,8	13,7	31,6	14,0	35,2	15,7
5,5			38,9	17,2	42,6	19,0
6	46,7	20,8	47,5	21,0	51,6	23,0
6,5	56,3	25,1	56,1	24,8	61,1	27,3
7	67,5	30,1	67,0	29,6	72,7	32,5
7,5	80,5	35,9	80,0	35,4	85,6	48,2
7,8			89,1	39,4	94,6	42,3
8	95,5	42,6	95,7	42,3	101,5	45,3
8,2			102,9	45,5		
8,5	113,5	50,6	113,8	50,3	119,5	53,4
9	234,1	59,8	133,8	59,2	138,2	61,7
9,3	146,3	65,3				
9,5	154,3	68,8	153,1	67,7	158,2	70,7
9,7			160,9	71,2		
9,8	166,1	74,1				
10	173,7	77,5	172,3	76,2	176,0	78,6
10,2	180,5	80,5			182,0	81,3
10,5	190,0	84,7	189,3	83,7	190,9	85,3

	100 mm Zink = 0,5990 g. a.		100 mm Zink = 0,6052 g. b.		100 mm Zink = 0,6041 g. c.	
t Minuten	y	x	y	x	y	x
10,7	196,0	87,4				
10,9			200,4	88,6		
11	203,6	90,8			203,7	91,0
11,2	208,0	92,8	207,7	91,9		
11,5	213,6	95,3	213,4	94,4	212,9	95,1
12	220,4	98,3	221,2	97,8	219,5	98,0
12,5	223,6	99,7	225,2	99,6	222,9	99,6
12,7	224,2	100				
12,9			226,1	100		
13					223,9	100

Serie Nr. 4.

100 mm Zink = 0,5928 g; q = 14,28 g.

t Minuten	y cc	x %
0,2	0,4	0,2
0,4	1,5	0,7
1,0	10,6	4,8
1,4	19,6	8,9
1,6	26,8	12,2
1,8	34,4	15,7
2,0	43,4	19,7
2,4	69,4	31,6
2,7	93,4	42,5
3,0	118,4	53,9
3,4	149,4	68,0
3,6	163,4	74,3
3,8	176,4	80,2
4,0	186,9	85,0
4,2	195,9	89,1
4,5	206,7	94,0
4,7	212,1	96,5
4,8	214,3	97,5
5,0	217,7	99,0
5,3	219,2	99,7
5,7	219,9	100

Serie Nr. 5.

100 mm Zink = 0,6008 g; q = 28,45 g.

t Minuten	y cc	x %
0,1	8,0	3,8
0,2	38,0	17,8
0,3	76,5	35,9
0,4	106,5	50,0
0,5	131,5	61,7
0,6	153,2	71,9
0,7	169,9	79,8
0,8	184,9	86,8
0,9	194,9	91,5
1,0	201,2	94,5
1,1	205,7	96,6
1,2	209,7	98,5
1,3	211,7	99,4
1,4	212,7	99,9
1,5	213,0	100

[28] **Zink + Schwefelsäure bei 18°.**

(Serie Nr. 6—14, s. Taf. VI.)

Zink Nr. a.

Serie Nr. 6.

q = 174,57 g; 100 mm Zink = 0,5985 g; M = 100 cc.

1 Minute. Im ersten Augenblick ist die Entwickelung sehr stark, hört jedoch sofort auf.

163 Minuten. Das Gasvolum im graduirten Rohr bleibt unverändert.

Serie Nr. 7.

q = 75,68 g; M = 100 cc; 100 mm Zink = 0,6097 g.

t Minuten	y cc.	x %
1,4	10	4,7
1,7	13,3	6,2
2,0	16,5	7,7
2,6	22,2	10,4
3,0	27,1	12,7
3,5	33,7	15,8
4,2	42,7	20,0
4,5	46,2	21,6
5,0	51,7	24,2
5,5	57,1	26,7
6,2	64,2	30,0
6,5	67,7	31,7
7,0	72,7	34,0
7,5	78,2	36,6
8,0	83,7	39,1
8,5	89,0	41,6
9,0	94,4	44,1
10,0	104,2	48,7
11,0	114,0	53,3
12,0	123,0	57,5
13,0	131,7	61,6
14,0	139,7	65,3
15,5	150,7	70,5
16,0	154,2	72,1
17,1	160,7	75,1
18,0	165,7	77,5
19,2	172,4	80,6
20,0	176,4	82,5
21,0	180,5	84,4
22,0	184,0	86,0
23	187,1	87,5
24	189,9	88,8
25	192,5	90,0
26	194,8	91,1
27	196,9	92,1
28	198,7	93,0
29	200,3	93,6
30	201,9	94,4
31	203,2	95,0
32	204,4	95,6
33	205,6	96,1
34	206,8	96,7
35	207,8	97,2
36	208,9	97,7
37,5	210,2	98,3
39	211,1	98,7
40	211,6	98,9
41	212,0	99,1
43	212,8	99,5
45	213,3	99,7
47	213,6	99,9
49	213,8	99,95
52	213,9	100

Serie Nr. 8.

$q = 53{,}28$ g; $M = 100$ cc;
100 mm. Zink $= 0{,}6028$ g.

t Minuten	y cc	x %
0,9	7,0	3,0
1,0	8,3	3,6
1,7	28,0	12,1
1,8	32,0	13,9
1,9	36,0	15,6
2,0	41,0	17,7
2,1	46,0	19,9
2,5	66,0	28,5
2,6	71,0	30,7
2,7	76,0	32,9
2,8	81,0	35,0
2,9	86,0	37,2
3,0	90,5	39,1
3,1	94,5	40,9
3,2	98,0	42,4
3,6	112,0	48,4
3,7	115,0	49,7
3,9	120,5	52,1
4,0	123,5	53,4
4,5	136,5	59,0
4,7	140,5	60,8
5,2	152,5	66,0
5,6	162,0	70,1
5,8	167,0	72,2
6,2	174,5	75,5
6,4	179,0	77,4
6,5	181,0	78,3
6,7	184,0	79,6
7,0	190,7	82,5
7,3	195,0	84,3
7,5	196,2	84,9
8,0	203,2	87,9
8,2	205,7	89,0
8,6	211,4	91,4
8,8	213,9	92,5
9,0	216,3	93,6
[29] 10,3	227,6	98,4
10,8	230,3	99,6
11,0	230,8	99,8
11,4	231,2	100

Serie Nr. 9.

$q = 38{,}28$ g; $M = 100$ cc;
100 mm Zink $= 0{,}6061$ g.

t Minuten	y cc.	x %
1,4	2	0,9
1,9	5	2,2
2,4	11	4,8
3,1	25	11,0
3,5	34	14,9
4,0	50	21,9
4,5	67,5	29,6
5,0	89	42,9
5,8	125	54,8
6,0	135	59,2
6,5	157	68,8
7,0	174,5	76,5
7,6	191	83,7
8,0	200	87,6
8,1	202	88,5
8,7	212	92,9
8,9	215	94,2
9,5	222	97,3
10,0	226	99,0
10,2	227	99,5
10,5	227,8	99,8
11,0	228,2	100

Serie Nr. 10.

q = 29,14 g; M = 100 cc;
100 mm Zink = 0,6049 g.

t	y	x
Minuten	cc	%
0,7	0,7	0,3
1,2	1,7	0,7
1,5	2,8	1,2
2,0	5,8	2,4
2,5	10,1	4,2
3,0	16,1	6,7
4,0	32,1	13,5
4,4	40,1	16,8
4,5	43,1	18,1
5,0	57,0	24,0
5,2	63,0	26,5
5,4	69,0	29,0
5,5	72,0	30,3
6,0	88,5	37,2
6,2	95,5	40,1
6,5	106,2	44,6
6,6	109,7	46,1
6,7	113,7	47,8
7,0	125,7	52,8
7,4	140,2	58,9
7,5	144,2	60,6
7,8	155,3	65,3
7,9	158,3	66,5
8,0	162,3	68,2
8,4	176,2	74,1
8,5	179,8	75,6
8,7	186,3	78,3
8,8	189,3	79,5
9,3	205,7	86,4
9,4	208,7	87,7
9,5	211,2	88,7
10,0	221,7	93,2
10,3	226,7	95,3
10,4	227,7	95,7
10,7	231,7	97,4
11,0	234,4	98,5
11,4	236,7	99,5
11,7	237,7	99,87
12,0	237,9	99,96
13,0	238,0	100

Serie Nr. 11a.

q = 20,0 g; M = 100 cc;
100 mm Zink = 0,6011 g.

t	y	x
Minuten	cc	%
2	0,1	0,04
4	1,4	0,6
5	3,3	1,4
5,5	4,8	2,1
6	6,7	2,9
6,5	9,0	3,9
7	12,0	5,2
8	19,4	8,4
8,5	23,9	10,4
9	29,3	12,7
9,5	35,0	15,2
10	42,0	18,2
10,5	49,0	21,2
11	56,3	24,4
11,5	64,3	27,9
12	73,2	31,7
12,5	82,2	35,6
13	91,7	39,8
13,5	100,5	43,6
14	111,9	48,5
14,5	122,1	52,9
15	133,0	57,7
15,5	143,4	62,2
16	154,3	66,9
16,5	164,6	71,4
17	175,1	75,9
17,5	184,7	80,1
18	194,0	84,1
18,5	202,2	87,7

t	y	x
19	209,8	91,0
19,5	216,3	93,8
20	221,7	96,1
20,5	225,7	97,8
21	228,3	99,0
21,5	229,6	99,5
22	230,3	99,8
22,5	230,7	100

Serie Nr. 11 b.

q = 20,0 g; M = 100 cc;
100 mm Zink = 0,5923 g.

t	y	x
Minuten	cc	%
4	2,8	1,3
6	9,6	4,5
[30] 7	15,8	7,4
9,3	36,8	17,3
9,5	38,2	17,9
11	61,3	28,8
11,5	70,7	33,2
12	78,7	37,0
12,5	88,3	41,5
13	97,3	45,7
13,5	105,1	49,4
14	114,9	54,0
14,5	124,3	58,4
16	151,3	71,1
16,5	161,9	76,0
17	170,9	80,3
17,5	179,7	84,4
18	186,1	87,4
19	198,1	93,1
19,5	202,7	95,2
20	206,9	97,2
21	211,6	99,4
22	212,9	100

Serie Nr. 11 c.

q = 20,0 g; M = 100 cc;
30 mm Zink = 0,180 g.

t	y	x
Minuten	cc	%
2	0,2	0,3
4	0,9	1,4
5	1,6	2,4
6	2,8	4,3
8	7,1	10,8
9	10,1	15,4
10	13,9	21,2
11	18,3	27,9
12,5	25,8	39,3
13	28,6	43,5
14	34,0	51,8
15	40,5	61,7
15,5	43,5	66,2
16,7	50,9	77,5
17	52,2	79,8
18	58,7	89,4
19	61,9	94,2
20	64,5	98,2
21	65,5	99,7
22	65,7	100

Serie Nr. 11 d.

q = 20,0 g; M = 100 cc;
250 mm Zink = 1,5113 g.

t	y	x
Minuten	cc	%
2,5	0,6	0,1
3	1,1	0,2
4	2,8	0,5
5	6,0	1,1
6	11,8	2,2
6,5	15,6	2,8
7	21,6	3,9
7,5	26,4	4,8
8	33,2	6,0

t	y	x
8,5	40,9	7,4
9	49,9	9,1
9,5	61,3	11,2
10	72,9	13,3
10,5	86,2	15,7
11,5	117,2	21,3
12	134,2	24,4
12,4	147,2	26,8
13	169,4	30,8
13,5	188,4	34,3
14,3	221,9	40,4
14,5	231,4	42,1
15	253,9	46,2
15,5	277,6	50,5
16	301,1	54,8
16,5	322,3	58,6
17	346,3	63,1
17,4	363,8	66,2
18,5	410,8	74,8
19	430,8	78,4
19,4	446,8	81,3
20	469,0	85,3
20,5	486,0	88,4
21	501,0	91,2
21,5	514,0	93,5
22	525,5	95,6
22,5	535,0	97,3
23	541,3	98,5
24	548,5	99,8
25	549,6	100

Serie Nr. 12a.

q = 9,46 g; M = 100 cc;
100 mm Zink = 0,6054 g.

t	y	x
Minuten	cc	%
2,5	0,1	0,04
4	0,2	0,09
6	0,7	0,3
7	1,3	0,6
9	3,2	1,4

t	y	x
11	6,3	2,9
13	10,2	4,4
15	15,7	6,8
17	22,7	9,8
19	31,8	13,7
20	36,8	15,9
20,3	38,8	16,8
21	43,3	18,7
22	50,0	21,6
22,5	52,3	22,5
23	55,7	24,0
25	69,5	30,0
26	78,0	33,6
27	85,0	36,6
28	93,0	40,1
29	102,2	44,1
30	109,9	47,4
31	118,7	51,2
32,5	132,0	56,9
33	136,6	58,9
34	145,5	62,7
35	154,5	66,6
36	163,3	70,4
[31] 36,5	167,6	72,2
37	171,8	74,1
38	180,2	77,7
39	188,3	81,2
41	202,8	87,4
42	209,2	90,2
42,5	212,2	91,5
43	214,9	92,6
44	219,8	94,7
44,5	221,8	95,6
45	223,4	96,3
46	226,0	97,4
47	228,0	98,3
48	229,4	98,9
49	230,6	99,4
50	231,4	99,7
51	231,8	99,9
52	232,0	100

Serie Nr. 12b.

$q = 9{,}46$ g; $M = 300$ cc;
100 mm Zink $= 0{,}6028$ g.

t Minuten	y cc	x %
9	0,6	0,26
10	0,9	0,4
11,2	1,3	0,6
12,5	2,0	0,9
14	3,2	1,4
16	5,5	2,4
18	9,2	4,1
21	18,0	7,9
22,1	22,6	10,0
23	26,8	11,8
24	31,7	14,0
25	37,4	16,5
26	43,8	19,3
28	57,9	25,6
29	65,9	29,1
31	82,9	36,6
32	92,2	40,7
33	101,7	44,9
34	111,7	49,3
35	122,0	53,9
36	132,5	58,5
37	143,1	63,2
39	164,5	72,6
40	174,7	77,1
41	184,7	81,5
41,5	189,1	83,5
42,4	196,9	86,9
43,2	203,2	89,7
43,5	205,5	90,7
44	209,1	92,3
44,5	212,3	93,7
45	214,8	94,8
46	219,4	96,8
47	222,5	98,2
48	224,4	99,1
49	225,5	99,6
50	226,1	99,8
51	226,5	100

Serie Nr. 13.

$q = 4{,}72$ g; $M = 100$ cc;
100 mm Zink $= 0{,}6041$ g.

t Minuten	y cc	x %
15	0,8	0,3
21	2,6	1,1
23	3,6	1,5
25	4,8	2,1
28	7,2	3,1
30	9,2	3,9
32	11,4	4,9
35	15,5	6,7
36	17,0	7,3
37	18,7	8,0
39	22,2	9,5
41	26,1	11,2
43	30,4	13,0
46	37,5	16,1
48	42,7	18,3
50	48,2	20,7
52	54,1	23,2
54	60,2	25,8
56	66,6	28,6
58	73,3	31,4
60	80,1	34,7
62	87,1	37,4
63	90,7	38,9
64	94,3	40,4
66	101,6	43,6
68	108,9	46,7
69	112,6	48,3
70	116,3	49,9
71	120,1	51,5
72	123,9	53,1

t	y	x
74	131,4	56,4
75	135,1	57,9
76	138,9	59,6
77	142,7	61,2
78	146,4	62,8
79	150,2	64,4
80	153,9	66,0
81	157,6	67,6
82	161,3	69,2
83	164,9	70,7
84	168,6	72,3
85	162,3	73,9
86	175,9	75,4
87	179,4	76,9
88	182,9	78,4
90	189,8	81,4
93	199,6	85,9
96	208,7	89,5
100	219,2	93,9
102	223,2	95,6
105	226,6	97,6
106	228,6	98,0
108	230,2	98,7
110	231,3	99,2
113	232,3	99,6
116	232,9	99,87
117	233,0	99,9
119	233,1	
121	233,2	100

[32] Serie Nr. 14.

q = 1,89 g; M = 100 cc;
100 mm Zink = 0,5913 g.

t Minuten	y cc	x %
35	0,2	0,1
55	0,6	0,3
77	2,1	1,0
85	3,2	1,5
121	15,2	7,0
123	16,4	7,6
125	17,8	8,2
127	18,9	8,8
132	22,2	10,3
145	32,6	15,1
151	37,7	17,5
153	39,6	18,3
155	41,5	19,2
168	55,0	25,5
171	58,3	27,0
185	75,0	34,7
193	84,3	39,0
195	86,8	40,2
197	89,4	41,4
200	93,3	43,2
202	95,8	44,4
204	98,2	45,5
206	100,6	46,6
208	103,0	47,7
216	112,4	52,0
221	118,3	54,8
225	123,0	57,0
231	129,8	60,1
251	151,5	70,1
253	153,6	71,1
255	155,8	72,1
260	162,2	75,1
264	165,2	76,5
265	166,2	77,0
266	167,1	77,4
307	202,0	93,5
309	203,1	94,0
311	204,1	94,5
352	214,8	99,45
354	215,0	99,55
356	215,2	99,64
361	215,5	99,78
365	215,7	99,87
372	215,9	99,96
380	216,0	100

Zink + Salzsäure bei 0°.

(Serien Nr. 15—20, s. Taf. V und VII).

Serie Nr. 15.

q = 28,45 g; M = 250 cc; 100 mm Zink Nr. a = 0,6034 g. a.			q = 28,45 g; M = 250 cc; 100 mm Zink Nr. a = 0,5960 g. b.	
t Minuten	y cc	x %	y cc	x %
0,2	8,6	3,8	7,3	3,3
0,3	12,6	5,5	12,3	5,6
0,4	18,6	8,1	17,8	8,0
0,5	24,6	10,7	23,3	10,5
0,6	30,6	13,4	28,3	12,8
0,7	37,6	16,4		
0,8	46,6	20,3	43,3	19,6
0,9	57,6	25,1	52,8	23,8
1,0	70,6	30,8	63,3	28,6
1,1			74,3	33,5
1,2	96,6	42,2	86,3	39,0
1,3	109,6	47,8	97,3	43,9
1,4	120,6	52,6	109,3	49,4
[33] 1,5	131,6	57,4	119,3	53,9
1,6	142,6	62,2	129,3	58,4
1,7	152,1	66,6		
1,8	162,6	71,0	148,8	67,2
1,9	171,1	74,7	158,3	71,5
2,0	179,1	78,2	166,3	75,1
2,1			173,8	78,5
2,2	194,6	84,9	180,3	81,4
2,3	202,1	88,2		
2,4			192,8	87,0
2,5			197,8	89,3
2,6	215,1	93,9	202,3	91,3
2,8	221,2	96,6	209,9	94,8
2,9	223,6	97,6		
3,0	225,8	98,6	215,5	97,3
3,3			220,3	99,5
3,4	229,1	100		
3,5			221,5	100

Serie Nr. 16.

q = 14,28 g; M = 250 cc;
100 mm Zink = 0,6011 g.

t Minuten	y cc	x %
0,5	0,3	0,1
1	2,6	1,2
1,5	6,4	2,9
2	11,0	5,0
2,5	16,6	7,5
3	22,6	10,2
3,5	29,4	13,2
4	36,6	16,5
4,5	44,8	20,2
5	53,9	24,3
5,5	64,8	29,2
6	76,7	34,6
6,3	84,8	38,2
6,5	90,5	40,8
6,7	96,5	43,5
6,9	102,5	46,2
7,1	108,9	49,1
7,3	115,5	52,0
7,5	121,9	54,9
7,7	128,5	57,9
8,0	138,3	62,3
8,4	151,0	68,0
8,5	154,1	69,4
8,9	165,9	74,7
9,1	171,7	77,4
9,3	176,2	79,4
9,5	181,4	81,7
10	193,2	87,0
10,5	203,0	91,5
11	210,8	95,0
11,5	216,5	97,5
12	220,2	99,2
12,75	222,0	100

Serie Nr. 17.

q = 9,54 g; M = 250 cc;
100 mm Zink = 0,6040 g.

t Minuten	y cc	x %
1	0,3	0,1
2	1,2	0,5
3	3,1	1,4
4,5	8,3	3,7
5	10,8	4,8
6	16,6	7,4
7	23,6	10,6
8	31,5	14,1
9	40,5	18,1
10,5	55,8	25,0
11	61,8	27,7
12,5	81,3	36,4
12,8	85,5	38,3
13	88,7	39,7
13,5	96,3	43,1
14	104,5	46,8
14,5	112,9	50,5
15	121,5	54,4
15,5	130,1	58,2
16	139,1	62,3
16,5	147,5	66,0
17	156,1	69,9
17,5	164,5	73,6
18	172,7	77,3
18,4	178,9	80,1
19	188,0	84,2
19,5	194,7	87,2
[34] 20	201,0	90,0
20,5	206,5	92,4
21	211,3	94,6
22	218,5	97,8
23	222,4	99,6
23,9	223,4	100

Serie Nr. 18.

q = 7,14 g; M = 250 cc;
100 mm Zink = 0,6007 g.

t Minuten	y cc	x %
3	0,3	0,1
5	1,2	0,5
7	3,3	1,5
9	7,1	3,2
10	10,1	4,5
11	13,8	6,2
12	18,0	8,1
13	22,9	10,3
14	28,2	12,7
15	34,0	15,3
16	40,4	18,2
17	47,3	21,3
18	54,5	24,5
19	62,2	27,9
20	70,4	31,6
22	88,4	39,7
22,5	93,3	41,9
23	98,3	44,2
24	109,0	49,0
24,5	114,4	51,4
25	120,0	53,9
26	131,4	59,0
26,5	137,3	61,7
27	143,2	64,3
28	154,7	69,5
28,5	160,4	72,1
29	165,9	74,5
29,5	171,3	77,0
30	176,5	79,3
30,5	181,6	81,6
31	186,6	83,8
32	195,6	87,9
33	203,5	91,4
34	210,1	96,4
35	215,1	96,6
36	218,9	98,3
37	221,0	99,3
38	222,2	99,8
41,1	222,6	100

Serie Nr. 19.

q = 4,76 g; M = 250 cc;
100 mm Zink = 0,6008 g.

t Minuten	y cc	x %
10	1,1	0,5
13	2,9	1,3
15	5,1	2,3
17	8,0	3,6
19	11,9	5,4
21	16,7	7,6
22	19,4	8,8
23	22,3	10,1
24	25,4	11,5
26	32,0	14,5
27	35,6	16,1
28	39,4	17,8
29	43,5	19,7
30	47,4	21,4
31	51,6	23,3
33	60,4	27,3
35	69,8	31,6
37	79,9	36,1
38	85,2	38,5
39	90,6	41,0
39,5	93,4	42,2
40	96,4	43,6
41	102,3	46,3
42	108,2	48,9
43	114,3	51,7
44	120,5	54,5
45	126,8	57,3
47	139,5	63,1
49	152,5	69,0

t	y	x	t	y	x
51	165,1	74,6	60	211,1	95,4
53	177,1	80,1	62	215,3	97,3
53,5	180,1	81,4	64	218,0	98,6
55	188,9	85,4	66	219,6	99,3
56	194,4	87,9	68	220,7	99,8
57	199,4	90,2	70	221,0	99,9
58	203,9	92,2	72,5	221,2	100

[35] **Zink + Schwefelsäure bei 0°.**

Der Wasserstoff wurde bei 18° gemessen.

(Serien Nr. 20—22, s. Taf. VII.)

Serie Nr. 20.

q = 38,28 g bei 18°; 100 mm
Zink = 0,6024 g; M = 100 cc.

t	y	x
Minuten	cc	%
2	1,4	0,6
3	3,7	1,7
4	8,1	3,6
5	14,8	6,6
6	24,5	11,0
7	37,0	16,6
8	62,0	23,3
9	68,8	30,8
10	85,8	38,5
11	100,0	44,8
12	111,4	50,0
13	121,0	54,3
14	129,6	58,1
15	137,5	61,7
16	145,0	65,0
17	151,8	68,1
18	158,2	70,9
19	164,3	73,7
20	169,8	76,1
21	174,9	78,4
22	179,7	80,6
23	183,8	82,4
24	187,6	84,1
26	194,3	87,1
27	197,4	88,5
28	200,2	89,8
30	205,0	91,9
31	207,1	92,9
32	209,1	93,8
34	212,8	95,4
36	215,9	96,8
38	218,5	98,0
40	220,6	98,9
42	222,1	99,6
44	222,7	99,9
46	223,0	100

Serie Nr. 21.

q = 20,0 g bei 18°; 100 mm
Zink = 0,597 g; M = 100 cc.

t	y	x
Minuten	cc	%
3	0,5	0,2
8	2,3	1,1
11	6,1	2,8
14	13,8	6,3
18	31,7	14,4
21	51,0	23,2

t	y	x
23	66,2	30,1
26	92,4	42,1
27	101,7	46,3
28	111,3	50,7
29	121,1	55,1
31	140,5	64,0
33	159,7	72,6
34	169,0	77,0
35	177,7	80,9
36	185,7	84,6
37	193,0	87,9
38	199,6	90,9
39	205,3	93,5
40	209,8	95,5
41	213,1	97,0
42	215,4	98,1
43	217,0	98,8
45	219,0	99,7
47	219,5	99,9
48	219,6	100

Serie Nr. 22.

$q = 9{,}46$ g bei 18°; 100 mm Zink $= 0{,}6043$ g; $M = 100$ cc.

t	y	x
Minuten	cc	%
18	1,1	0,5
23	2,9	1,3
27	5,8	2,6
34	15,2	6,8
43	36,7	16,4
44	39,6	17,7
46	46,1	20,6
47	49,5	22,1
48	53,0	23,7
51	64,0	28,6
52	68,0	30,4
53	71,8	32,1
56	84,4	37,8
57	88,7	39,7
58	93,0	41,6
60	101,8	45,5
63	115,4	51,6
66	129,2	57,8
68	138,6	62,0
72	156,9	70,2
74	165,8	74,2
76	174,4	78,0
77	178,6	79,9
78	182,9	81,7
79	186,6	83,5
81	194,1	86,8
85	206,9	92,5
89	215,9	96,6
93	220,4	98,6
95	221,8	99,2
98	222,8	99,7
100	223,3	99,88
102	223,5	99,97
103	223,55	100

[36] Zink + Schwefelsäure bei 35°.

Der Wasserstoff wurde bei 18° gemessen.

(Serie Nr. 23—25, s. Taf. VIII.)

Serie Nr. 23.

q = 38,28 g bei 18°; 100 mm
Zink = 0,6000 g; M = 100 cc.

t Minuten	y cc	x %
$\frac{4}{6}$	2,0	0,9
$\frac{5}{6}$	3,7	1,6
1	5,7	3,5
$1\frac{1}{6}$	8,3	3,6
$1\frac{2}{6}$	11,7	5,1
$1\frac{3}{6}$	15,7	6,9
$1\frac{4}{6}$	21,7	9,5
$1\frac{5}{6}$	27,7	12,2
$2\frac{1}{6}$	45,7	20,1
$2\frac{2}{6}$	54,7	24,0
$2\frac{4}{6}$	79,7	35,0
$2\frac{5}{6}$	92,7	40,7
$3\frac{2}{6}$	134,7	59,2
$3\frac{3}{6}$	149,7	65,7
$3\frac{4}{6}$	164,7	72,3
$3\frac{5}{6}$	179,7	78,9
$4\frac{1}{6}$	202,7	89,0
$4\frac{2}{6}$	211,7	93,0
$4\frac{3}{6}$	219,7	96,5
$4\frac{5}{6}$	226,7	99,6
$5\frac{1}{6}$	227,7	100

Serie Nr. 24.

q = 20,0 g bei 18°; 100 mm
Zink = 0,6074 g; M = 100 cc.

t Minuten	y cc	x %
2	1,7	0,7
$2\frac{3}{6}$	3,5	1,5
3	7,1	3,1
$3\frac{3}{6}$	9,6	4,2
4	14,3	6,2
$4\frac{3}{6}$	20,0	8,7
5	27,1	11,8
$5\frac{3}{6}$	35,6	15,5
6	46,3	20,1
$6\frac{3}{12}$	52,3	22,7
$6\frac{3}{6}$	57,8	25,1
$6\frac{9}{12}$	64,8	28,1
7	72,3	31,4
$7\frac{3}{12}$	79,8	34,7
$7\frac{9}{12}$	95,8	41,7
8	104,3	45,3
$8\frac{1}{6}$	110,3	48,0
$8\frac{2}{6}$	116,3	50,6
$8\frac{3}{6}$	121,8	53,0
$8\frac{4}{6}$	128,3	55,8
$8\frac{5}{6}$	135,3	58,8
9	140,3	61,0
$9\frac{2}{6}$	153,3	66,7
$9\frac{3}{6}$	160,3	69,7
$9\frac{4}{6}$	165,3	71,9
10	177,3	77,1
$10\frac{3}{6}$	193,3	84,0
11	207,3	90,1
$11\frac{2}{6}$	214,8	93,4
$11\frac{3}{6}$	218,1	94,8
12	225,6	98,1
$12\frac{3}{6}$	228,6	99,4
13	229,7	99,9
$13\frac{3}{6}$	230,0	100

Serie Nr. 25.

q = 9,46 g bei 18°; 100 mm
Zink = 0,5956 g; M = 100 cc.

t Minuten	y cc	x %
4	0,8	0,4
6	2,6	1,2
7	4,3	1,9
8	6,4	2,8
9	9,0	4,0
10	12,3	5,5
11	16,5	7,3
12	21,6	9,6
13	27,7	12,3
14	36,9	16,4
15	43,1	19,1
16	52,1	23,1
17	61,8	27,4
18	72,0	31,9
19	83,1	36,8
20	94,7	42,0
21	106,9	47,4
22	119,4	52,9
23	132,1	58,6
24	144,7	64,1
25	157,1	69,6
26	169,3	75,1
27	180,6	80,1
28	191,0	84,7
29	200,4	88,8
30	208,7	92,5
31	215,4	95,5
32	220,0	97,5
33	222,5	98,6
34	224,0	99,3
35	224,8	99,6
36	225,3	99,87
37	225,5	99,95
39	225,6	100

[37] **Eisen + Schwefelsäure bei 18°.**

(Serien Nr. 26—30, s. Taf. VIII.)

Serie Nr. 26.

q = 75,68 g; 100 mm Eisen
= 0,5452 g; M = 100 cc.

t Stunden und Minuten Min.	y cc	x %
3	1,4	0,7
5	3,1	1,4
8	5,7	2,6
10	7,5	3,5
15	12,2	5,6
20	17,0	7,9
25	22,1	10,2
30	26,9	12,4
33	29,9	13,8

t St.	Min.	y	x
	35	31,9	14,7
	39	35,8	16,5
	44	40,8	18,8
	45	41,9	19,4
	50	46,6	21,5
	55	51,4	23,7
1	1	57,0	26,3
—	5	60,8	28,1
—	10	65,3	30,2
—	20	74,4	34,4
—	22	76,1	35,2
—	24	77,9	36,0
—	25	78,8	36,4
—	30	83,2	38,4
—	35	87,8	40,6

t St.	Min.	y	x
1	39	91,4	42,2
—	40	92,2	42,6
—	45	96,6	44,6
—	50	101,0	46,7
—	55	105,0	48,5
2	0	109,2	50,4
—	8	115,7	53,4
—	15	121,5	56,1
—	25	129,7	59,9
—	35	137,5	63,5
—	45	144,9	66,9
—	55	151,9	70,2
3	0	155,2	71,7
—	5	158,2	73,2
—	15	164,6	76,0
—	35	176,3	81,4
—	50	184,2	85,1
—	58	188,1	86,9
4	4	190,9	88,2
—	14	195,5	90,3
—	34	203,2	93,9
—	44	206,5	95,4
—	50	208,2	96,2
5	0	210,9	97,4
—	5	211,9	97,9
—	15	213,9	98,8
—	25	215,1	99,4
—	30	215,5	99,5
—	40	216,1	99,82
—	45	216,2	99,86
—	50	216,3	99,91
6	0	216,4	99,96
—		216,5	100

Serie Nr. 27.

q = 38,28 g; 100 mm Eisen = 0,5471 g; M = 100 cc.

t Stunden und Minuten	y cc	x %
2	0,2	0,1
5	0,7	0,3
7	1,2	0,6
10	2,0	1,0
15	3,5	1,7
20	5,1	2,4
25	6,8	3,2
30	8,6	4,1
35	10,4	4,9
45	14,1	6,7
1 0	19,6	9,3
— 15	25,1	11,9
— 35	32,8	15,6
— 40	34,7	16,5
— 45	36,5	17,3
2 2	43,2	20,5
— 32	55,5	26,3
— 49	61,9	29,3
3 9	69,7	33,0
— 15	72,0	34,1
— 20	73,9	35,0
— 40	81,4	38,6
4 20	95,6	45,3
— 30	99,3	47,1
— 40	103,2	48,9
— 49	106,4	50,4
— 56	108,6	51,5
5 8	112,7	53,4
— 15	115,1	54,6
— 30	120,2	57,0
— 45	125,0	59,3
6 0	130,2	61,7
— 20	136,9	64,9
— 27	139,1	65,9

t St.	t Min.	y	x
6	33	141,3	67,0
—	40	143,6	68,1
7	10	153,5	72,8
—	30	160,1	75,9
—	50	165,9	78,6
—	56	167,7	79,5
—	57	168,0	79,6
12	0	202,8	96,1
—	12	204,4	96,9
—	17	205,0	97,2
		211,0	100

Serie Nr. 28.

q = 20,0 g; 100 mm Eisen = 0,5441 g; M = 95 cc.

t Stunden und Minuten	y cc	x %
10	0,2	0,1
[38] 15	0,4	0,2
20	0,7	0,3
30	1,3	0,6
50	3,2	1,5
1 10	5,4	2,6
— 15	6,0	2,9
— 20	6,7	3,2
— 35	8,5	4,1
— 40	9,0	4,3
— 45	9,7	4,6
— 55	11,0	5,2
2 5	12,4	4,9
— 15	14,0	6,7
— 25	15,5	7,4
— 35	17,1	8,1
— 45	18,4	8,8
3 0	20,3	9,7
— 10	21,5	10,2
— 30	24,1	11,5
4 35	33,1	15,8

t St.	t Min.	y	x
5	11	37,8	18,0
—	18	38,8	18,5
—	36	41,2	19,6
—	41	42,1	20,0
—	56	44,2	21,0
6	1	45,0	21,4
—	21	47,9	22,8
—	35	50,1	23,8
—	45	51,5	24,5
6	51	Der übrige Draht wurde entfernt; er wog 0,408 g = 75,5 %.	

Serie Nr. 29.

q = 9,46 g; 100 mm Eisen = 0,5444 g; M = 300 cc.

t Stunden und Minuten	y cc	x %
15	0,2	0,1
30	0,9	0,4
45	1,8	0,8
1 0	3,0	1,3
— 30	5,7	2,6
2 0	8,8	4,0
— 30	12,0	5,5
3 30	19,1	8,7
4 0	22,8	10,4
— 36	27,2	12,4
5 40	35,1	16,0
6 15	39,6	18,0
— 45	43,4	19,8
7 10	47,0	21,4
— 30	49,4	22,5
8 10	54,3	24,7
— 40	58,2	26,5
9 13	62,3	28,4
10 0	67,8	30,9
11 6	74,2	33,8

t St.	Min.	y	x
12	33	83,5	38,0
13	33	90,2	41,0
14	33	96,6	44,0
—	53	99,9	45,5
16	26	110,5	50,3
17	47	119,5	54,4
19	11	128,6	58,5
20	49	139,2	63,3
21	49	145,2	66,1

Der übrige Draht wurde entfernt; er wog 0,1850 g = 34,0 %.

Serie Nr. 30.

q = 4,72 g; 100 mm Eisen Nr. a = 0,5456 g; M = 200 cc.

t St.	Min.	Menge des unveränderten Eisens	x %
	0	0,5456 g	
1	34	0,5346	2,0
4	44	0,5078	6,9
6	44	0,4903	10,1
9	44	0,4598	15,7
21	14	0,3351	38,6
24	14	0,2995	45,1
31	14	0,2113	61,3
36	54	0,1415	74,1

Bei jeder angegebenen Zeit t wurde der Eisendraht herausgenommen und gewogen.

Zink + Schwefelsäure + Zinksulfat bei 18°.

(Serien Nr. 31—38, s. Taf. IX.)

In die Lösung von Nr. 12 a wurde ein neuer Zinkdraht gebracht; nach beendeter Reaction ein weiterer und so fort in den Serien Nr. 31—38.

Serie Nr. 31.

100 mm Zink (0,5939 g) in der aus Versuch 12 a übrigen Säure, wo q = 9,46 g; M = 100 cc.

t Minuten	y cc	x %
3	0,05	0,02
9	0,4	0,15
16	1,6	0,7
18	2,4	1,0
20	3,4	1,5
26	8,8	3,8
27	10,6	4,6
29	14,0	6,1
33	23,9	10,4
34	26,8	11,7
35	29,9	13,1
37	37,4	16,4
38	41,6	18,2
39	45,8	20,0
40	50,1	21,9
[39] 41	54,9	24,0
44	70,5	30,8
45	76,1	33,3
46	82,2	35,9
47	88,6	38,7
48	96,0	42,0
49	102,4	44,8

t	y	x
50	109,1	47,7
52	122,5	53,5
53	129,6	56,6
54	136,5	59,7
55	143,5	62,7
56	150,4	65,7
58,5	167,1	73,0
59	170,4	74,5
59,5	173,6	75,9
60	176,7	77,2
61	182,9	79,9
63	193,8	84,7
65,5	204,0	89,2
66,5	207,7	90,8
67	209,4	91,5
68	212,3	92,8
69	215,1	94,0
70	217,7	95,2
72	222,1	97,1
74	225,4	98,5
76	227,7	99,5
78	228,8	100

Serie Nr. 32.

100 mm Zink (0,5983 g) in der vorstehenden Lösung.

t Minuten	y cc	x %
8	0,1	0,04
18	0,5	0,2
33	3,8	1,7
35	5,0	2,2
40	9,5	4,2
46	19,2	8,4
52	34,6	15,1
53	37,4	16,4
54	40,5	17,7
55	44,0	19,3
62	71,8	31,4
63	76,3	33,4

t	y	x
63,5	78,6	34,4
64	81,0	35,5
65	85,8	37,8
70	110,8	48,5
72	121,4	53,1
72,5	124,0	54,3
73	126,7	55,5
78	153,1	67,0
79	157,9	69,1
80	162,8	71,3
81	167,3	73,2
82	171,4	75,0
87	187,5	82,1
91	197,5	86,5
93	202,3	88,6
95	206,8	90,5
97	210,9	92,3
102	219,7	96,2
106	224,5	98,3
108	226,3	99,1
110	227,6	99,7
111	228,1	99,9
112	228,4	100

Serie Nr. 33.

100 mm Zink (0,6028 g) in der vorstehenden Lösung.

t Minuten	y cc	x %
20	0,1	0,04
50	3,6	1,6
51	4,1	1,8
52	4,6	2,0
58	7,7	3,3
59	8,5	3,7
76	34,5	14,9
78	39,7	17,1
79	42,4	18,3
81	48,1	20,8
89	74,7	32,2

t	y	x
91	82,3	35,5
92	86,2	37,2
93	90,1	38,9
101	123,2	53,2
102	127,5	55,0
105	140,2	60,5
107	148,5	64,1
111	163,4	70,5
112	166,6	71,9
113	169,6	73,2
114	172,4	74,4
121	187,2	80,8
127	196,9	85,0
132	203,3	87,7
133	204,2	88,1
133,5	204,7	88,3
135,5	206,7	89,2
139,5	210,6	90,9
150,5	220,7	95,3
158,5	227,0	97,8
166,5	230,9	99,7
170,0	231,7	100

Serie Nr. 34.

100 mm Zink (0,6049 g) in der vorstehenden Lösung.

t Minuten	y cc	x %
44	0,7	0,3
69	4,2	1,8
74	6,1	2,7
95	24,9	10,8
96	26,3	11,4
102	37,1	16,1
103	39,2	17,1
105	43,6	19,0
113	63,5	27,6
115	69,0	30,0
117	74,9	32,6
118	77,9	33,9
120	84,0	36,5
[40] 126,5	104,8	45,6
128,5	111,3	48,4
130,5	118,2	51,4
132,5	125,2	54,5
133,5	128,7	56,0
134,5	132,1	57,5
136,5	138,8	60,4
138,5	145,3	63,2
142,5	157,2	68,4
143,5	159,9	69,6
146,5	167,4	72,8
148,5	171,9	74,7
159,5	194,8	84,7
161,5	198,4	86,3
168,5	209,6	91,2
170,5	212,4	92,4
177,0	220,3	95,8
178	221,4	96,3
181	224,2	97,5
185	227,1	98,8
186	227,7	99,0
188	228,7	99,5
194	229,9	100

Serie Nr. 35.

100 mm Zink (0,6049 g) in der vorstehenden Lösung.

t Minuten	y cc	x %
82	0,6	0,3
89	0,9	0,4
98	1,5	0,7
115	2,6	1,2
129	6,0	2,6
143	11,0	4,9
145	11,8	5,3
155	18,1	8,1
168	29,2	13,0
172	35,2	15,7

t	y	x
173	36,6	16,3
175	39,4	17,5
179	45,4	20,2
183	52,1	23,2
187	59,6	26,5
193	71,8	32,0
194	74,0	33,0
198	83,2	37,1
203	95,5	42,5
209	110,9	49,4
210	113,6	50,6
211	116,3	51,8
216	130,3	58,0
217	133,2	59,3
222	146,9	65,4
224	152,3	67,8
225	155,0	69,0
227	160,4	71,4
237	184,4	82,1
239	188,6	84,0
241	190,7	84,9
249	205,1	91,4
251	208,2	92,7
265	222,1	98,9
267	223,0	99,3
270	224,1	99,8
273	224,5	100

Serie Nr. 36.

100 mm Zink (0,6033 g) in der vorstehenden Lösung.

t	y
Minuten	cc
190	2
205	6,5
210	8,5
222	14,2
265	53,2
279	74,8
284	83,3
285	85,1
304	119,3
305	121,0
312	132,9
. . .	. . . .
. . .	. . . .

Serie Nr. 37.

100 mm Zink (0,6013 g) in der vorstehenden Lösung.

t	y
Minuten	cc
230	0,35
260	0,4
330	0,6
507	5,8
517	6,8
534	8,8
554	12,2
593	22,9
615	32,1
619	34,3
623	36,6
625	37,8
641	48,0
698	96,5
700	98,7
702	101,0
704	103,0
706	105,1
710	109,1
715	113,7
726	123,3
737	130,8
738	131,4
739	131,9
760	140,6
765	142,5
. . .	. . . .
. . .	. . . .

Serie Nr. 38.

(Diese Serie ist graphisch aus 72 Beobachtungen abgeleitet; wegen der Temperaturunterschiede muss sie als nur annähernd betrachtet werden.)

100 mm Zink (0,5426 g) in der Lösung des vorigen Versuchs.

t	y	x
Stunden	cc	%
16,8	2,1	1
[41] 22,4	4,2	2
28,4	8,4	4
29,4	10,5	5
33,7	16,8	8
36,4	21,0	10
42,2	31,5	15
47,3	42,0	20
56,8	63,0	30
65,8	84,0	40
75,4	105	50
85,5	126	60
95,5	147	70
108,1	168	80
122,6	189	90
133,8	199,5	95
140,8	203,7	97
145,8	205,8	98
170,5	210,0	100

Zink + Schwefelsäure + Zinksulfat bei 0°.

(Serien Nr. 39 und 40, s. Taf. IX.)

Serie Nr. 39.

100 mm Zink (0,6033 g) wurden in die Lösung von Versuch Nr. 20 gebracht, worin q = 38,28 g und M = 100 cc.

t	y	x
Minuten	cc	%
4	1,4	0,6
5	4,1	1,8
6	8,4	3,8
7	14,7	6,6
8	22,5	10,5
9	34,6	15,5
10	47,9	21,4
11	63,3	28,3
12	79,5	35,6
12,5	87,1	39,0
13,5	101,1	45,2
14	107,5	48,1
15	117,7	52,6
16	127,2	56,9
17	136,2	60,9
18	144,4	64,6
20	158,9	71,1
22	171,3	76,6
24	182,1	81,4
26	190,9	85,4
27	194,7	87,1
28	197,9	88,5
30	203,0	90,8
33	208,2	93,1
34	209,8	93,8
37	213,8	95,6
40	216,9	97,0
44	220,1	98,4
46	221,3	99,0
49	222,6	99,6
52	223,2	99,8
54,5	223,6	100

Serie Nr. 40.

100 mm Zink (0,6024 g) wurden in die Lösung vom vorigen Versuch gebracht.

t	y	x
Minuten	cc bei 18°	%
5	3,7	1,6
9	29,8	13,0
10	38,8	16,9
11	47,8	20,9
12	55,5	24,2
13	61,8	27,0
14	67,3	29,4
15	72,1	31,5
17	79,7	34,8
19	86,2	37,6
21	92,3	40,3
23	98,2	42,9
26	106,8	46,6
27	109,3	47,7
28	111,7	48,8
32	121,1	52,9
38	135,0	59,0
45	150,7	65,8
55	171,7	75,0
57	175,8	76,8
67	194,8	85,1
69	198,2	86,6
78	211,4	92,3
89	223,0	97,4
98	227,8	99,5
102	228,6	99,8
106	228,9	99,98
108	229,0	100

[42] Zink + Schwefelsäure + Zinksulfat bei 35°.

(Serien Nr. 41 und 42, s. Taf. X.)

Serie Nr. 41.

100 mm Zink (0,5997 g) wurden in die Lösung von Nr. 26 gebracht, worin $q = 38{,}28$ g und $M = 100$ cc.

t	y	x
Minuten	cc bei 18°	%
$\frac{3}{6}$	1,5	0,7
1	4,5	2,0
$1\frac{2}{6}$	7,3	3,2
$1\frac{3}{6}$	11,1	4,8
$1\frac{5}{6}$	18,3	8,0
2	23,5	10,2
$2\frac{1}{6}$	30,1	13,1
$2\frac{3}{6}$	44,1	19,2
$2\frac{4}{6}$	54,1	23,5
$2\frac{5}{6}$	65,1	28,3
3	75,1	32,7
$3\frac{1}{6}$	87,1	37,9
$3\frac{3}{\frac{1}{2}}$	93,1	40,5
$3\frac{3}{6}$	112,1	48,8
$3\frac{4}{6}$	125,1	54,4
$3\frac{5}{6}$	139,1	60,5
4	151,1	65,7
$4\frac{1}{6}$	164,1	71,4
$4\frac{2}{6}$	175,1	76,2
$4\frac{3}{6}$	186,1	81,0
$4\frac{4}{6}$	196,6	85,5
$4\frac{5}{6}$	205,1	89,2
$5\frac{1}{6}$	218,1	94,9
$5\frac{2}{6}$	223,1	97,0
$5\frac{3}{6}$	226,1	98,4
$5\frac{4}{6}$	228,3	99,3
6	229,9	100

Serie Nr. 42.

100 mm Zink (0,600 g) in vorstehender Lösung.

t Minuten	y cc bei 18°	x %
$\frac{5}{6}$	0,8	0,3
$1\frac{1}{6}$	1,6	0,7
$2\frac{1}{6}$	6,7	2,9
$2\frac{3}{6}$	9,4	4,0
3	15,4	6,6
$3\frac{3}{6}$	24,6	10,6
$3\frac{4}{6}$	28,6	12,3
4	38,6	16,6
$4\frac{3}{6}$	57,6	24,8
$4\frac{4}{6}$	65,4	28,1
5	81,9	35,2
$5\frac{1}{6}$	89,9	38,7
$5\frac{3}{6}$	98,4	42,3
$5\frac{4}{6}$	115,4	49,6
$5\frac{5}{6}$	123,9	53,3
6	133,4	57,4
$6\frac{1}{6}$	141,9	61,0
$6\frac{2}{6}$	149,9	64,5
$6\frac{3}{6}$	158,4	68,1
$6\frac{4}{6}$	166,4	71,6
$6\frac{5}{6}$	174,9	75,2
7	182,9	78,6
$7\frac{1}{6}$	189,9	81,6
$7\frac{2}{6}$	196,9	84,7
$7\frac{3}{6}$	202,7	87,2
$7\frac{5}{6}$	213,3	91,7
8	218,1	93,8
$8\frac{1}{6}$	221,7	95,3
$8\frac{2}{6}$	224,5	96,5
$8\frac{5}{6}$	229,4	98,6
9	230,2	99,0
$9\frac{1}{6}$	230,8	99,3
$9\frac{2}{6}$	231,7	99,6
$9\frac{5}{6}$	232,3	99,9
10	232,6	100

In allen Serien von § 6 wurde Zink Nr. a angewandt.

§ 7.

Einfluss der Natur und Menge der Säure.

(Serien Nr. 1—15, s. Taf. XI, XII und XIII.)

Serie Nr. 1.

100 mm Zink Nr. a + Salzsäure.

q Säure g	T Zeit Min.	V Geschwindigkeit	D Dichte
28,45	1,5	66,67	1,1267
14,28	5,6	17,86	1,0654
9,54	13,0	7,69	1,0445
7,63	18,7	5,35	1,0358
7,14	22,1	4,52	1,0325
5,75	32	3,125	1,0274
4,76	43,8	2,383	1,0230
2,845	118,8	0,841	1,0138

M = 250 cc.

[43]

Serie Nr. 2.

100 mm Zink Nr. b + Salzsäure.

q Säure g	T Zeit Min.	V Geschwindigkeit	D Dichte	M Volum cc
28,08	0,75	133,33		50
14,28	3,15	31,75	1,0654	50
9,55	7,0	14,29	1,0445	50
5,72	15,65	6,39	1,0272	50
4,76	22,6	4,42	1,0230	50
3,41	35,85	2,79	1,0172	100
1,67	97,5	1,026	1,0089	100
0,578	460	0,217	1,0028	250

Serie Nr. 3.

100 mm Zink Nr. a + Schwefelsäure.

q g	T Min.	V	D
174,57	∞	0,00	1,8376
75,68	52	1,92	1,4238
53,28	11,4	8,77	1,3063
38,28	11	9,09	1,2260
29,14	13	7,69	1,1771
20,00	22,5	4,44	1,1280
9,46	53,3	1,876	1,0640
4,72	121	0,826	1,0308
1,89	380	0,263	1,0131

M = 100 cc.

Serie Nr. 4.

100 mm Zink Nr. b + Schwefelsäure.

q g	T Min.	V	D
19,68	11,3	8,85	1,1213
10,53	20,7	4,83	1,0662
7,52	29,5	3,39	1,0481
4,54	51	1,961	2,0296
3,03	81	1,235	1,0208
0,93*)	370	0,270	1,0063

M = 100 cc.

Serie Nr. 5.

100 mm Zink Nr. b + Essigsäure.

q cc	T Min.	V
50	2880	0,035
25	1860	0,054
12	4320	0,023
8	6480	0,015

M = 100 cc.

Die Werthe von T und V sind unsicher. q ist in cc ausgedrückt; 1 cc = 1,0586 g.

*) M = 250 cc.

Serie Nr. 6.

100 mm Magnesium Nr. a + Salzsäure.

q Säure g	T Zeit Min.	V Geschwindigkeit	D Dichte
5,72	1,04	96,15	
2,79	4,075	24,54	1,0136
2,234	6,9	14,49	
1,397	13,25	7,55	1,0072
1,122	23,0	4,35	1,0052
0,838	27,1	3,69	1,0046

M = 250 cc.

Serie Nr. 7.

100 mm Magnesium Nr. b + Salzsäure.

q	T	V	D	M
5,78	1,175	85,11	1,0277	100
2,24	8,35	11,98	1,0110	100
1,39	20,5	4,88	1,0073	100
0,92	40,5	2,47	1,0048	100
0,84	42,5	2,35	1,0042	150
0,578	74,0	1,35	1,0028	150

Serie Nr. 8.

100 mm Magnesium Nr. a + Schwefelsäure.

q	T	V	D
9,46	1,3	76,93	1,0640
3,784	7,5	13,33	1,0256
1,89	20,75	4,82	1,0136
0,946	48,25	2,072	1,0063

M = 100 cc.

[44] Serie Nr. 9.

100 mm Magnesium Nr. b + Schwefelsäure.

q	T	V	D	M
7,343	1,5	66,67		100
3,80	7,0	14,29	1,0244	100
3,51	10,9	9,174	1,0200	100

q	T	V	D	M
1,885	27,25	3,67		100
1,46	40	2,50	1,0106	100
0,94	70	1,429	1,0064	250
0,4725	139	0,719	1,0033	250

Serie Nr. 10.

100 mm Magnesium Nr. a + Essigsäure.

q Säure cc	T Zeit Min.	V Geschwindigkeit	D Dichte
100	81	1,23	1,0586
40	17	5,88	1,0514
30	16,5	6,06	1,0408
20	16,6	6,02	1,0288
10	22	4,55	1,0152
6	29,8	3,36	1,0090
3	52,5	1,90	1,0042

M = 100 cc.

Serie Nr. 11.

100 mm Magnesium Nr. b + Essigsäure.

q	T	V	D
100	85	1,18	
80	33,25	3,01	1,0759
50	20	5,00	1,0622
20	18,9	5,29	1,0289
8	28	3,57	1,0125
4	47	2,13	1,0062

M = 100 cc.

Serie Nr. 12.

100mm Eisen Nr.b + Salzsäure.

q g	T Min.	V	D gr.
28,45	250	0,40	1,1267
14,28	835	0,12	1,0654
9,54	1120	0,089	1,0445
5,75	1640	0,061	1,0271

M = 250 cc.

Serie Nr. 13.

50 mm Aluminium Nr. a + Salzsäure.

q g	T Min.	V
28,45	3,4	29,4
14,28	14,5	6,9
9,54	36,0	2,78

M = 250 cc.

Serie Nr. 14.

100 mm Aluminium Nr. a + Salzsäure.

q	T	V
28,45	4,0	25
14,28	15,9	6,29
8,44	54	1,85
5,70	104	0,96

M = 250 cc.

Serie Nr. 15.

100 mm Aluminium Nr. b + Salzsäure.

q	T	V
28,08	2,9	34,48
14,28	11,9	8,40
9,54	29,2	3,42
5,72	70,9	1,41

M = 250 cc.

[45] § 8.

Einfluss der Natur und der Oberfläche des Metalls.

(Serien Nr. 1—4, s. Taf. XI.)

Serie Nr. 1.

250 cc Salzsäure + 100 mm Metall bei 18°.

T (Zeit)

q Salzsäure g	Zink Nr. a Min.	Magnesium Nr. a Min.	Aluminium Nr. b Min.	Eisen Nr. b Min.
28,45	1,5	0,25	2,9	250
14,28	5,6	0,35	11,9	830
9,54	13,0	0,45	29,2	1120
5,70	33,0	1,04	70,9	1640

V (Geschwindigkeit)

q Salzsäure	Zink Nr. a	Magnesium Nr. a	Aluminium Nr. b	Eisen Nr. b
28,45	66,67	400	34,48	0,400
14,28	17,86	286	8,4	0,120
9,54	6,69	222	3,42	0,089
5,70	3,03	96	1,41	0,061

Serie Nr. 2.

100 cc Schwefelsäure + 100 mm Metall bei 18°.

q Schwefelsäure g	T Zink Nr. a Min.	T Magnesium Nr. a Min.	V Zink Nr. a	V Magnesium Nr. a
9,46	53,3	1,3	1,876	76,93
1,89	380	20,75	0,263	4,82

Serie Nr. 3.

Salzsäure + Zink bei 18°.

(S. Taf. XI Nr. 1, 2, c und d.)

T

q g	Nr. a Min.	Nr. b Min.	Nr. c Min.	Nr. d Min.
28,4	1,5	0,75	1,35	2,3
14,28	5,6	3,15	4,9	7,4
9,54	13,0	7,0	9,9	15,7
5,72	33,0	15,65	21,65	35,3
4,76	43,8	22,6	28,4	49,7
	M = 250 cc.	M = 50 cc.	M = 250 cc.	M = 250 cc.

	V			
q	Nr. a	Nr. b	Nr. c.	Nr. d
28,4	66,67	133,33	74,07	43,48
14,28	17,86	31,75	20,41	13,51
9,54	7,69	14,29	10,10	6,37
5,72	3,03	6,39	4,62	2,83
4,76	2,28	4,42	3,52	2,01

Das Gewicht von 100 mm verschiedenen Zinks = 0,6000 g 0,1214 g 0,5094 g 0,8674 g

[46] Serie Nr. 4.

Schwefelsäure + Zink bei 18°.

L M $100\frac{M}{L}$ T V

Der Titer der Säure, q = 20,00 g.

Drahtlänge mm	Volum der Lösung cc	relatives Volum cc	Endzeit Min.	Geschwindigkeit
30	100	333	22,0	4,55
100	250	250	23,4	4,27
100	100	100	22,5	4,44
250	100	40	25,0	4,00
100	20	20	27,25	3,67
100	20	20	26,75	3,74
		q = 9,46 g.		
100	300	300	51	1,96
100	250	250	52,2	1,92
100	100	100	54,5	1,83
100	100	100	52,0	1,92
		q = 38,28 g.		
100	250	250	10,3	9,71
100	100	100	11,0	9,09

§ 9.

Einfluss der Temperatur.

(Serien Nr. 1—6, s. Taf. XIII.)

Serie Nr. 1.

100 mm Zink Nr. a + Salzsäure bei 0°.

q bei 18° g	T Min.	V	D bei 0°
28,45	3,4	29,41	1,135
14,28	12,75	7,83	1,0705
9,54	23,9	4,18	1,048
7,14	41,4	2,42	1,035
4,76	72,5	1,38	1,0255

M = 250 cc.

Serie Nr. 2.

100 mm Zink Nr. a + Salzsäure bei 18°.

q	T	V	D
28,45	1,5	66,67	1,1267
14,28	5,6	17,86	1,0654
9,54	13	7,69	1,0445
7,14	22,1	4,52	1,0325
4,76	43,8	2,283	1,0230

M = 250 cc.

Serie Nr. 3.

100 mm Zink Nr. a + Salzsäure bei 35°.

q	T	V	D bei 35°
28,45	0,8	125	1,118
14,28	2,7	37,04	1,059
9,54	6,95	14,39	1,039
7,14	14,2	7,04	1,0275
4,76	34,0	2,94	1,0185

M = 250 cc.

Serie Nr. 4.

100 mm Zink Nr. a + Schwefelsäure bei 0°.

q g	T Min.	V
38,28	46	2,17
20,00	48	2,08
9,46	103	0,97

M = 100 cc.

[47] Serie Nr. 5.

100 mm Zink Nr. a + Schwefelsäure bei 18°.

q	T	V
38,28	11	9,09
20,00	22,5	4,44
9,46	53,3	1,88

M = 100 cc.

Serie Nr. 6.

100 mm Zink Nr. a + Schwefelsäure bei 35°.

q	T	V
38,28	5,17	19,34
20,00	13,5	7,41
9,46	39,0	2,56

M = 100 cc.

Der Titer der Säure q wurde bei 18° für alle unsere Versuche bestimmt.

§ 10.

Einfluss eines Gemisches zweier Säuren bei 18°.

(Serien Nr. 1—12, s. Taf. XIV und XV.)

Serie Nr. 1.

100 mm Zink Nr. a + Salzsäure + Schwefelsäure.

q Salzsäure g	q′ Schwefelsäure g	T Zeit Min.	V Geschwindigkeit	D Dichte
2,82	10,0	24,2	4,13	1,0736
4,18	10,0	18,0	5,56	1,0792
4,21	4,73	25,5	3,92	1,0504
14,14	4,73	4,55	21,98	1,0924
8,81	52,36	10,0	10,00	1,3342
17,12	30,09	3,8	26,32	1,2449

M = 250 cc.

Serie Nr. 2.

100 mm Zink Nr. b + Salzsäure + Schwefelsäure.

q Salzs.	q′ Schwefels.	T	V	D
5,60	1,89	13,3	7,52	1,0387
4,48	1,89	16,6	6,02	1,0338
3,36	1,89	22,5	4,44	1,0286
2,24	1,89	32,3	3,10	1,0230

M = 100 cc.

Serie Nr. 3.

100 Zink Nr. a + Salzsäure + Essigsäure.

q Salzs. g	q′ Essigs. cc	T	T	D
22,76	10	2,05	48,78	1,1140
14,22	50	6,6	15,15	1,1194
14,22	20	5,05	19,80	1,0908
14,22	10	5,4	18,52	1,0774
14,22	4	6,15	16,26	1,0712

M = 250 cc.

Serie Nr. 4.

100 mm Zink Nr. a + Salzsäure + Essigsäure.

Der Titer der Salzsäure: q = 7,63 g.

q' Essigs. cc	T Min.	V	D
60	18,85	5,30	1,0994
40	15,65	6,39	1,0810
20	13,85	7,22	1,0650
10	13,25	7,55	1,0522
4	16,4	6,10	1,0426
3	17,9	5,59	1,0416
2	24,75	4,04	1,0394
1	24,95	4,01	1,0370

M = 250 cc.

[48] Serie Nr. 5.

100 mm Zink Nr. a + Salzsäure + Essigsäure.

Titer der Salzsäure: q = 5,75 g.

q' Essigs.	T	V	D
80	49,5	2,02	1,1002
60	31,1	3,22	1,0908
40	25,55	3,91	1,0744
20	20,8	4,81	1,0558
10	21,3	4,69	1,0418
6	22,15	4,51	1,0362
4	23,75	4,21	1,0330
3	28,0	3,57	1,0314
2,5	36,25	2,76	1,0318
2	39	2,56	1,0300
1	39,4	2,54	1,0286
0	32,0	3,13	

M = 250 cc.

Serie Nr. 6.

100 mm Zink Nr. a + Salzsäure + Essigsäure.

Titer der Salzsäure: q = 4,56 g.

q' Essigs.	T	V	D
80	63,5	1,57	1,0960
60	44,5	2,25	1,0868
40	35,7	2,80	1,0704
20	29,7	3,37	1,0504
10	28,35	3,53	1,0382
4	33,25	3,01	1,0288
2	54,0	1,85	1,0252
1	54,5	1,83	1,0236

M = 250 cc.

Serie Nr. 7.

100 mm Zink Nr. b + Schwefelsäure + Essigsäure.

Titer der Schwefelsäure: q = 7,34 g.

q' Essigs.	T	V	D
4	32,1	3,12	1,0540
2	33,5	2,99	1,0501
1,2	34,5	2,90	1,0490
0,8	36,5	2,74	1,0486
0,4	35,2	2,84	1,0483
0,24	39,5	2,53	1,0471
0,0	34,5	2,90	

M — 100 cc.

Serie Nr. 8.

100 mm Magnesium Nr. a + Salzsäure + Essigsäure.

Titer der Salzsäure:
q = 1,122 g.

q' Essigs. cc	T Min.	V	D.
20	5,5	18,18	1,0342
8	8,0	12,5	1,0336
6	8,0	12,5	1,0146
4	23,1	4,33	1,0088
2	23,5	4,26	1,0082
0	23,0	4,35	1,0052

M = 100 cc.

Serie Nr. 9.

80 mm Magnesium Nr. b + Salzsäure + Essigsäure.

Titer der Salzsäure:
q = 2,24 g.

q' Essigs.	T	V	D
1,6	6,3	15,87	1,0135
1,2	8,1	12,35	1,0128
0,8	8,05	12,42	1,0123
0,4	8,35	11,98	1,0117
0,24	8,3	12,05	1,0120
0,0	8,35	11,98	1,0110

M = 100 cc.

Serie Nr. 10.

100 mm Magnesium Nr. b + Salzsäure + Essigsäure.

Titer der Salzsäure:
q = 0,92 g.

q' Essigs.	T	V	D
6	13,25	7,55	1,0135
4	18,25	5,48	1,0102
2	31,0	3,23	1,0076
0	40,5	2,47	1,0048

M = 100 cc.

[49] Serie Nr. 11.

50 mm Magnesium Nr. b + Schwefelsäure + Essigsäure.

Titer der Schwefelsäure:
q = 7,34 g.

q' Essigs.	T	V	D
4	0,85	117,6	1,0540
2	1,3	76,9	1,0501
1,2	2,05	48,8	1,0490
0,8	2,4	41,7	1,0486
0,4	2,7	37,0	1,0483
0,24	1,9	52,6	1,0471
0,0	1,5	66,7	

M = 100 cc.

Serie Nr. 12.

Magnesium Nr. b + Schwefelsäure + Essigsäure.

Titer der Schwefelsäure:
q = 3,80 g.

q' Essigsäure cc	T Min.	V	D	L Drahtlänge mm
1,6	3,7	27,0	1,0275	80
1,2	5,4	18,5	1,0259	80
0,8	7,6	13,2	1,0252	80
0,4	9,0	11,1	1,0243	100
0,24	8,75	11,4		100
0,0	7,0	14,3	1,0244	100

M = 100 cc.

§ 11.

Einfluss der fremden Stoffe.

Die fremden Stoffe werden durch die freie Säure nicht angegriffen.

(Serien Nr. 1—13, s. Taf. XV und XVI.)

Serie Nr. 1.

100 mm Zink Nr. a + Salzsäure + Zinkchlorid.

q Salzsäure g	p Zinkchlorid g	T Min.	V	D
8,61	1,50	16,9	5,92	1,0501
8,65	5,27	20,5	4,88	1,0755
8,72	12,66	28,0	3,57	1,1274
4,30	1,62	63,5	1,575	1,0330
4,33	4,89	89,0	1,124	1,0578
4,38	9,81	129,0	0,775	1,0934
4,25	43,0	140,0	0,714	

M = 250 cc.

Serie Nr. 2.

100 mm Zink Nr. a + Salzsäure + Ammoniumchlorid.

q Salzsäure	p Ammoniumchlorid	T	V	D
14,67	11,57	6,3	15,87	1,0972
8,59	4,04	14,25	7,01	1,0502
8,59	11,98	11,25	8,89	1,0708
8,25	9,66	13,2	7,58	1,0690
5,13	3,98	31,25	3,20	1,0354
5,13	12,31	20,7	4,83	1,0566
2,88	4,86	67,0	1,49	1,0330
2,87	13,69	39,6	2,53	1,0528
2,87	20,08	27,0	3,70	1,0685

M = 250 cc.

[50] Serie Nr. 3.

100 mm Zink Nr. a + Salzsäure + Calciumchlorid.

q Salzsäure g	p Calciumchlorid g	T Min.	V	D
6,42	4,03	23,3	4,29	1,0608
6,42	12,34	17,0	5,88	1,1172
4,28	9,50	36,75	2,72	1,0892

M = 250 cc.

Das Calciumchlorid enthält 1 Mol. Wasser.

Serie Nr. 4.

100 mm Zink Nr. a + Salzsäure + Natriumchlorid.

q Salzsäure	p Calciumchlorid	T	V	D
6,42	4,93	21,5	4,65	1,0644
6,42	14,41	14,15	7,07	1,1244

M = 250 cc.

Serie Nr. 5.

100 mm Zink Nr. a + Salzsäure + Zinkchlorid + Ammoniumchlorid.

q Salzsäure	p Zink-chlorid	p′ Ammonium-chlorid	T	V	D
7,71	1,34	14,25	12,6	7,94	1,0828
7,77	4,73	17,90	13,5	7,41	1,1448
3,92	1,48	11,85	32,0	3,13	1,0600
3,91	4,41	12,89	36,0	2,78	1,0834

M = 250 cc.

Serie Nr. 6.

100 mm Zink Nr. b + Schwefelsäure + Zinksulfat.

q Schwefelsäure	p Zinksulfat	T	V	D
7,22	10,31	64,0	1,56	1,1452
7,22	4,86	59,5	1,68	1,0948
7,22	2,13	44,0	2,27	1,0668
3,84	13,64	144	0,69	1,1540
3,84	8,19	158	0,63	1,1028
3,84	3,06	106	0,94	1,0538

M = 100 cc.

Diese Versuche sind unsicher.

Serie Nr. 7.

100 mm Zink Nr. a + Schwefelsäure + Zinksulfat.

q Schwefelsäure g	p Zinksulfat g	T Min.	V
9,46	0,00	53,25	1,88
8,56	1,48	78	1,28
7,66	2,96	111	0,90
6,76	4,44	170	0,59
5,86	5,92	194	0,52
4,96	7,40	273	0,37
4,06	8,88		
3,16	10,36		
2,26	11,84	10230	0,01

Siehe § 6, Nr. 31—38.

Serie Nr. 8.

100 mm Zink Nr. b + Schwefelsäure + Natriumsulfat.

q Schwefelsäure g	p Natriumsulfat g	T Min.	V	D
15,14	11,01	14,8	6,85	1,1737
15,14	5,72	16,55	6,04	1,1358
3,78	5,86	67,0	1,49	1,0719

M = 100 cc.

Serie Nr. 9.

100 mm Zink Nr. b + Schwefelsäure + Magnesiumsulfat.

q Schwefelsäure	p Magnesiumsulfat	T	V	D
7,22	12,93	33,25	3,01	1,1046
3,84	32,04	75,0	1,33	1,1657

M = 100 cc.

[51] Serie Nr. 10.

100 mm Magnesium Nr. b + Schwefelsäure + Magnesiumsulfat.

q Schwefelsäure	p Magnesiumsulfat	T	V	D
1,46	3,52	42	2,38	1,0268
1,46	11,37	52	1,92	1,0628
1,46	29,58	69	1,45	1,1446
1,46	0	43	2,33	1,0106

M = 100 cc.

Serie Nr. 11.

100 mm Magnesium Nr. b + Schwefelsäure + Natriumsulfat.

q Schwefelsäure	p Natriumsulfat	T	V	D
g	g	Min.		
1,46	9,40	55	1,82	1,0070
0,73	20,41	139,5	0,717	

M = 100 cc.

Serie Nr. 12.

100 mm Magnesium Nr. b + Schwefelsäure + Zinksulfat.

q Schwefelsäure	p Zinksulfat	T	V	D
1,46	10,8	16,25	6,15	1,1190

M = 100 cc.

Serie Nr. 13.

100 mm Magnesium Nr. b + Essigsäure + Natriumacetat.

q Essig-säure	p Natrium-acetat	T	V	D
cc	g	Min.		
4	0	47	2,13	1,0062
4	2,05	51	1,96	1,0130
4	4,23	53,5	1,87	1,0197
4	6,17	55,5	1,80	1,0255
4	9,44	59,5	1,68	1,0346
4	15,94	65,25	1,53	1,0539
4	22,47	76,5	1,31	1,0724
8	0	28	3,57	1,0125
8	13,13	37	2,70	1,0506

M = 100 cc.

Das Natriumacetat enthält 3 Mol. Wasser.

Die fremden Stoffe sind durch die freie Säure zersetzbar.

(Serien Nr. 14—20, s. Taf. XVI.)

Serie Nr. 14.

100 mm Zink Nr. a + Salzsäure + Natriumacetat.

Titer der Salzsäure: a) q = 5,75 g; b) q = 11,5; c) q = 3,58, Salzsäure und Natriumacetat äquimolekular.

q	p	T	V	D
	g	Min.		
a	0,00	32		
»	0,75	33	3,03	1,0270
»	1,49	34,5	2,90	1,0292
»	2,53	40,5	2,47	1,0298
»	4,47	44,7	2,24	1,0308
»	7,45	53,5	1,87	1,0348
»	11,18	55,5	1,80	1,0398
»	14,90	47,5	2,11	1,0438
»	18,63	49,35	2,02	1,0494
»	22,36	53,25	1,88	1,0504
»	29,81	97,0	1,03	1,0558
b	3,73	15,1	6,62	1,0570
»	7,45	16,8	5,95	1,0604
»	14,90	12,15	8,23	1,0690
»	18,63	12,0	8,33	1,0742
»	22,36	11,9	8,40	1,0778
c	26,696	5500	0,00018	1,0500

M = 250 cc.

Das Natriumacetat enthält 3 Mol. Wasser.

[52] Serie Nr. 15.

100 mm Zink Nr. a + Salzsäure + Alkohol.

q	p	T	V	D
Salzsäure	Alkohol absol.			
14,22	35,18	10,1	9,90	0,9977
10,00	68,74	12,25	8,16	0,8892
8,54	51,92	23,0	4,35	0,9342
7,14	37,65	36,75	2,72	0,9650
6,04	70,13	22,0	4,55	0,8656
5,69	55,46	51,25	1,95	0,9102

M = 250 cc.

In den folgenden Serien sind Säure und fremder Stoff äquimolekular.

Serie Nr. 16.

100 mm Zink Nr. b + Salzsäure + Natriumsulfat.

q Salzsäure g	p Natriumsulfat g	T Min.	V	D
3,92	7,624	32	3,13	1,0768

M = 100 cc.

Serie Nr. 17.

100 mm Zink Nr. b + Schwefelsäure + Natriumacetat.

q Salzsäure	p Natriumacetat	T	V	D
3,879	21,53	7200	0,00014	1,0553

M = 100 cc.

Serie Nr. 18.

100 mm Magnesium Nr. b + Salzsäure + Natriumsulfat.

q Salzsäure	p Natriumsulfat	T	V	D
1,067	2,076	31,65	3,16	1,0215
3,92	7,624	5,6	17,86	1,0768

M = 100 cc.

Serie Nr. 19.

100 mm Magnesium Nr. b + Salzsäure + Natriumacetat.

q Salzsäure	p Natriumacetat	T	V	D
1,995	7,432	58	1,72	1,0279
3,582	26,696	33,2	3,01	1,0500

M = 100 cc.

Serie Nr. 20.

100 mm Magnesium Nr. b + Schwefelsäure + Natriumacetat.

q Schwefelsäure	p Natriumacetat	T	V	D
3,879	21,528	37,25	2,68	1,0553

M = 100 cc.

[53]

Dritter Theil.

Anwendung der Theorie.

§ 1.

Bildung der Ester. Die hervorragende Arbeit von *Berthelot* und *Péan de Saint Giles**) liefert uns zahlreiche quantitative Versuche, die einen interessanten Beweis der Wahrscheinlichkeit unserer Theorie geben können. Die Esterbildung wird durch Einwirkung einer Säure auf einen Alkohol hervorgerufen; Alkohol und Säure bilden sich zurück durch Zersetzung des Esters mit Wasser.

Folgendes sind die Resultate der Verfasser:

»Drei wesentliche Erscheinungen charakterisiren die Verbindung einer Säure mit einem Alkohol:

1. Die Verbindung vollzieht sich langsam fortschreitend mit einer Geschwindigkeit, welche von den Einflüssen abhängt, denen das System unterworfen ist; sie erfolgt niemals unmittelbar, selbst in den Fällen, wo ein Zustand gegenseitiger Auflösung vollkommen homogene Systeme hervorbringt, die bis zum Ende der Versuche solche bleiben.

2. Die Verbindung ist niemals vollständig, gleichgültig wie lange die Berührung dauere.

3. Das Verhältniss von unter bestimmten Bedingungen gebildetem neutralem Ester strebt einem festen Endwerth zu.«

Dieser Endwerth ist unabhängig von der Temperatur. Zunächst wollen wir uns mit dem Gleichgewichtszustand oder der Bestimmung des Endwerths befassen. Die zu entwickelnden Berechnungen sind jedoch annähernde, da das System nicht homogen ist; der Ester mischt sich nicht mit dem Wasser; und Alkohol und Ester haben ihren Siedepunkt unterhalb 100°; folglich kann ihre active Masse nicht genau bestimmt werden**), und wenn man einen ungenauen Werth der activen Massen einführt, so findet man ebenso ungenaue Affinitäts- und Wirkungscoefficienten.

Daher stimmen die berechneten Werthe mit den beobachteten nicht genau überein, besonders bei den Systemen, die viel Ester oder Wasser enthalten.

---

*) Annales de chimie et de physique, 1862.

**) s. S. [10] 27.

Setzen wir A = Säure, B = Alkohol, A′ = Ester und B′ = Wasser, so ist

$$A + B = A' + B'.$$

Man hat nur die vier Stoffe A, B, A′ und B′ während der ganzen Reaction, und man hat folglich den einfachsten Fall für den Gleichgewichtszustand zwischen A und B und A′ und B′. Wie wir bereits betont haben, hat man A′ und B′ als fremde Stoffe bezüglich der Einwirkung zwischen A und B zu betrachten, und umgekehrt A und B als solche bezüglich der Wirkung zwischen A′ und B′ (s. S. [9] 25).

Unter Benutzung derselben Buchstaben wie in § 6 (S. [9] 26) kann man Gleichung (9) auf den Gleichgewichtszustand anwenden:

$$(1) \qquad kpq = k'p'q' + \alpha pp' + \beta pq' + \gamma p'q + \delta qq'.$$

[54] Bezeichnet man mit P, Q, P′ und Q′ die Anzahl Molekeln von A, B, A′ und B′ vor Beginn der Reaction, und mit ξ den Endwerth oder die von A und B in A′ und B′ umgesetzten Mengen, so werden die activen Massen der vier Stoffe:

$$p = \frac{P-\xi}{V}, \quad q = \frac{Q-\xi}{V}, \quad p' = \frac{P'+\xi}{V}, \quad q' = \frac{Q'+\xi}{V},$$

wo V das Gesammtvolum bezeichnet. Setzt man diese Werthe in Gleichung (1) ein und multiplicirt mit V^2, so wird

$$(2) \quad k(P-\xi)(Q-\xi) = k'(P'+\xi)(Q'+\xi) + \alpha(P-\xi)(P'+\xi) + \beta(P-\xi)(Q'+\xi) + \gamma(P'+\xi)(Q-\xi) + \delta(Q-\xi)(Q'+\xi).$$

Aus dieser Gleichung kann man den Endwerth ξ für ein beliebiges Anfangssystem von P, Q, P′ und Q′ berechnen. Wenn man eine Reihe von ξ-Werthen berechnen will, so hat man die graphische Interpolation zu verwenden, wie wir in den folgenden speciellen Fällen zeigen werden.

Essigsäure + Alkohol + Essigester + Wasser.
A + B + A′ + B′
(S. Taf. XVII.)

Wir fanden folgende Werthe für die Coefficienten:[13])

$$k = 1, \; k' = 0{,}2372, \; \alpha = -0{,}01843, \; \beta = -0{,}00626, \; \gamma = 0{,}0372, \; \delta = 0{,}00723.$$

Serie Nr. 1.

1 Mol. Essigsäure + Q Mol. Alkohol.

Q	Werthe von ξ beobachtet	berechnet
1	0,665	0,668
1,5	0,779	0,772
2	0,828	0,827
2,8	0,856	0,870
3	0,882	0,878
4	0,902	0,899
5,4	0,920	0,910
12	0,932	0,930
19	0,950	0,947
500	1,000	1,000

Hier ist:

$$P = 1, \quad P' = Q' = 0.$$

Aus Gleichung (2) erhält man:

$$Q - \xi = \xi \cdot \frac{0{,}26189\,\xi - 0{,}02469}{1 - 1{,}04443\,\xi}.$$

Indem man ξ verschiedene Werthe ertheilt, berechnet man Q — ξ und Q; dann construirt man Kurve 1 (s. Taf. XVII, wo dieselbe in kleinem Maassstabe dargestellt ist) und bestimmt die in der Tabelle enthaltenen Werthe von ξ.

Serie Nr. 2.

1 Mol. Alkohol + P Mol. Essigsäure.

P	Werthe von ξ beobachtet	berechnet
1	0,665	0,668
1,5	0,819	0,796
2	0,858	0,856
2,24	0,876	0,875
5	0,966	0,972

Hier ist:

$$Q = 1, \quad P' = Q' = 0.$$

$$P - \xi = \xi \cdot \frac{0{,}04443 + 0{,}19277\,\xi}{1 - 0{,}97531\,\xi}.$$

[55] Serie Nr. 3.

1 Mol. Essigsäure + 1 Mol. Alkohol + P′ Mol. Essigester.

P′	Werthe von ξ beob.	ber.
0	0,665	0,668
0,05	0,639	0,660
0,13	0,626	0,648
0,43	0,589	0,600
0,85	0,563	0,550
1,6	0,521	0,487

Hier ist:

$$P = Q = 1, \quad Q' = 0.$$

$$P' + \xi = (1 - \xi) \cdot \frac{1 - 1{,}00097}{0{,}01877 + 0{,}21843\,\xi}.$$

Serie Nr. 4.

1 Mol. Essigsäure + 1 Mol. Alkohol + Q′ Mol. Wasser.

Q′	Werthe von ξ beob.	ber.
0	0,665	0,668
0,55	0,614	0,590
1	0,559	0,540
2	0,452	0,465
3	0,407	0,410
23	0,116	0,130
49	0,080	0,068

Hier ist:

$$P = Q = 1,\ P' = 0.$$

$$Q' + \xi = (1-\xi) \cdot \frac{1 - 1{,}01877\,\xi}{0{,}00097 + 0{,}23623\,\xi}.$$

Serie Nr. 5.

1 Mol. Essigsäure + 3 Mol. Alkohol + Q′ Mol. Wasser.

Q′	Werthe von ξ beob.	ber.
0	0,882	0,878
1	0,809	0,803
2	0,739	0,744
2,5	0,684	0,717
8	0,468	0,512

Hier ist:

$$P = 1,\ Q = 3,\ P' = 0.$$

$$Q' + \xi = \frac{3 - 4{,}09317\,\xi + 1{,}01877\,\xi^2}{0{,}01543 + 0{,}23623\,\xi}.$$

Um die während einer gegebenen Zeit gebildeten Estermengen zu bestimmen, benutzen wir die Formel (11) Seite [11]28. Es ist:

(3) $$v = \varphi(T - T').$$

Diese Gleichung gilt unter der Bedingung, dass die beiden Kräfte T und T′ positiv sind; wenn T′ negativ wird, so existirt keine Kraft, die A und B zu bilden strebt, und daher muss die Geschwindigkeit v gleich [56] φT sein. Leider sind die Wirkungscoefficienten a′, b′, c′ und d′ unbekannt, und man kann die Perioden, wo T′ negativ ist, nicht bestimmen. Die Systeme, welche wir behandeln wollen, enthalten 1 Mol. Alkohol + P Mol. Säure; die Estermengen sind zu Anfang der Reaction sehr klein und es kann also der Fall sein, dass T′ während der ersten Augenblicke negativ ist. Man könnte diesen Umstand berücksichtigen und in das Integral der Glei-

chung (3) eine neue durch die Versuche bestimmte Constante einführen; um jedoch die Rechnung zu vereinfachen, vernachlässigen wir diese Verhältnisse und nehmen an, dass Gleichung (3) für jeden Augenblick der Reaction gelte.

Durch Einführen der Werthe von T und T′ (s. Gleichungen 6 und 7 in § 6[14])) ergiebt sich:

$$(4) \quad v = \varphi(kpq - k'p'q' - \alpha pp' - \beta pq' - \gamma p'q - \delta qq').$$

Bezeichnet man mit x die während der Zeit t gebildeten Estermengen, so erhält man:

$$p = \frac{P-x}{V},\ q = \frac{Q-x}{V},\ p' = \frac{P'+x}{V},\ q' = \frac{Q+x}{V},\ v = \frac{1}{V}\frac{dx}{dt}.$$

Wir wollen nur den Fall behandeln, wo $P' = Q' = 0$; setzt man

$$\frac{\alpha+\beta+\gamma+\delta}{k} = \lambda, \quad \frac{k'}{k} = \varepsilon,$$

und führt die Werthe von p, q, p′ und q′ ein, so findet man:

$$(5) \quad \frac{dx}{dt} = \varphi\frac{k}{V}\left\{P\cdot Q + x^2(1+\lambda-\varepsilon) - x\left(P+Q+\frac{\alpha+\beta}{k}P + \frac{\gamma+\delta}{k}Q\right)\right\}.$$

Jetzt bemerken wir, dass für $x = \xi$ die Geschwindigkeit gleich Null ist, folglich wird:

$$(6) \quad 0 = \varphi\frac{k}{V}\left\{PQ + \xi^2(1+\lambda-\varepsilon) - \xi\left(P+Q+\frac{\alpha+\beta}{k}P + \frac{\gamma+\delta}{k}Q\right)\right\}.$$

Zieht man diese Gleichung von der vorhergehenden ab und setzt:

$$h = \frac{k(P+Q)+(\alpha+\beta)P+(\gamma+\delta)Q}{k(1+\lambda-\varepsilon)} - \xi,$$

so findet man:

$$(7) \quad \frac{dx}{dt} = \varphi\cdot\frac{k(1+\lambda-\varepsilon)}{V}(h-x)(\xi-x).$$

Durch Integration dieser Gleichung findet man:

$$(8) \quad \log \text{nat}\left(\frac{h-x}{h}\cdot\frac{\xi}{\xi-x}\right) = \varphi\frac{k(1+\lambda-\varepsilon)}{V}(h-\xi)t.$$

Zur Erleichterung der Rechnung multipliciren wir mit dem Modul M und setzen:

$$(9) \quad \frac{M\varphi k(1+\lambda-\varepsilon)(h-\xi)}{V} = \psi.$$

Dann lässt sich Gleichung (9) schreiben:

$$(10) \quad \log\left(\frac{h-x}{\xi-x}\cdot\frac{\xi}{h}\right) = \psi t.$$

Wenn wir φ für eine bestimmte Temperatur als constant annehmen, so ist der Ausdruck $Mqk(1+\lambda-\varepsilon)$ ersichtlich constant für alle Systeme, wo $P' = Q' = 0$. Die Grösse h bestimmt sich aus der Gleichung:

$$(11) \quad h = \frac{k(P+Q)+(\alpha+\beta)P+(\gamma+\delta)Q}{k(1+\lambda-\varepsilon)} - \xi.$$

Wählt man das Volum von 1 Mol. Essigsäure = 1, so wird $M\varphi k(1+\lambda-\varepsilon) =$ ca. 0,004.

[57] Serie Nr. 6.

1 Mol. Essigsäure + 1 Mol. Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur.

t	Werthe von x	
Tage	beobachtet	berechnet
10	0,087	0,052
19	0,121	0,101
41	0,200	0,196
64	0,250	0,269
103	0,345	0,370
137	0,421	0,435
167	0,474	0,480
190	0,496	0,503

Hier ist:
$h = 1{,}913$, $\xi = 0{,}6676$,
$\psi = 0{,}0025$.

Serie Nr. 7.

2 Mol. Essigsäure + 1 Mol. Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur.

t	Werthe von x		Hier ist:
Tage	beobachtet	berechnet	$h = 2{,}971$, $\xi = 0{,}856$,
10	0,078	0,073	$\psi = 0{,}00282$.
19	0,134	0,132	
41	0,246	0,259	
64	0,314	0,358	
103	0,450	0,490	
137	0,537	0,571	
167	0,618	0,633	
190	0,640	0,670	

Wenn man Formel (10) auf das System anwendet, wo $P = 5$ und $Q = 1$, findet man nach der Formel $\psi = 0{,}00375$, während die Beobachtungen $\psi = 0{,}0051$ ergeben; und für die bei 100° hergestellten Systeme ist der Werth von ψ nicht mehr constant. Wir schreiben alle diese Abweichungen der Heterogenität der Systeme zu, sowie den besonderen in § 9 (Seite [11] 29) behandelten Umständen. Aus denselben Gründen wollen wir uns auch nicht weiter in die Erörterung der anderen Aethylacetat-Systeme einlassen, obwohl man über die Beziehungen zwischen der Zeit t und den umgesetzten Mengen x für die verschiedenen Stoffe interessante Resultate würde finden können.

Die Systeme, welche andere Stoffe enthalten, lassen sich auf dieselbe Weise behandeln; wir wollen nur die folgenden beiden Systeme anführen, nämlich: das Methylacetat-System, wo die Coefficienten

$$k = 1,\ k' = 0{,}18,\ \alpha + \beta = 0{,}0240,\ \gamma - \delta = 0{,}0836,$$
$$\alpha + \gamma = 0{,}1116,\ \beta + \delta = -0{,}004,$$

und das Amylacetat-System, wo die Coefficienten

$$k = 1,\ k' = 0{,}2036,\ \alpha + \beta = 0{,}0116,\ \gamma + \delta = 0{,}0180,$$
$$\alpha + \gamma = 0{,}0544, \text{ und } \beta + \delta = -0{,}0248.$$

[58] Serie Nr. 8.

1 Mol. Essigsäure + Q Mol. Methylalkohol.

Q	Werthe von ξ beobachtet	berechnet
1	0,675	0,674
1,5	0,759	0,777
2	0,840	0,824

Serie Nr. 9.

P Mol. Essigsäure + 1 Mol. Methylalkohol.

P	Werthe von ξ beobachtet	berechnet
1	0,675	0,674
1,5	0,792	0,800
2	0,860	0,854

Serie Nr. 10.

1 Mol. Essigsäure + 1 Mol. Methylalkohol + Q′ Mol. Wasser.

Q′	Werthe von ξ beobachtet	berechnet
0	0,675	0,674
1	0,574	0,569
2	0,497	0,500

Serie Nr. 11.

1 Mol. Essigsäure + Q Mol. Amylalkohol.

Q	Werthe von ξ beobachtet	berechnet
1	0,682	0,680
2	0,869	0,853
3	0,894	0,903

Serie Nr. 12.

P Mol. Essigsäure + 1 Mol. Amylalkohol.

P	Werthe von ξ beobachtet	berechnet
1	0,682	0,680
2	0,870	0,854
3	0,900	0,900

Serie Nr. 13.

1 Mol. Essigsäure + 1 Mol. Amylalkohol + Q Mol. Wasser.

Q′	Werthe von ξ beobachtet	berechnet
0	0,682	0,680
1	0,600	0,574
2	0,494	0,507
3	0,450	0,461

§ 2.

Einwirkung der Alkalicarbonate auf Baryumsulfat. Baryumsulfat und ein Alkalicarbonat setzen sich theilweise in Baryumcarbonat und Alkalisulfat um. Setzen wir A = Baryumsulfat, B = Alkalicarbonat, A′ = Baryumcarbonat, B′ = Alkalisulfat, so ist $A + B = A' + B'$.

[59] Hier sind die beiden Stoffe A und A′ unlöslich und ihre activen Massen unbekannt. Aus der Betrachtung der Versuche (s. Serie 13, Seite [19] 41) schliesst man, dass durch Vermehrung der Massen dieser Stoffe die Wirkung sich nur sehr wenig ändert, das heisst, die activen Massen selbst variiren nur innerhalb ziemlich enger Grenzen.[15]) Man könnte also die Versuche, constante active Massen zu haben, verwirklichen, indem man passende Mengen der beiden unlöslichen Stoffe wählt. Leider sind unsere Versuche nicht unter diesen Bedingungen angestellt, und um die Berechnung auf sie anzuwenden, muss man diejenigen wählen, welche sie erfüllen. Wir wollen also die Versuche behandeln, wo die zersetzten Mengen zwischen 0,15 und 0,85 variiren, und wo 1 Molekel unlöslichen Salzes + 500 Molekeln Wasser vorhanden sind: diese Versuche sind die einzigen vergleichbaren; denn betrachtet man das System, welches 1 Molekel Baryumsulfat + 1 Molekel Kaliumcarbonat + 100 Molekeln Wasser enthält, ein System, welches identisch ist mit demjenigen von 5 Molekeln Baryumsulfat + 5 Molekeln Kaliumcarbonat + 500 Molekeln Wasser, so ersieht man, dass es nicht mit den Systemen zu vergleichen ist, die aus 1 Molekel Baryumsulfat + Q Molekeln Kaliumcarbonat + 500 Molekeln Wasser bestehen.

Unter Benutzung derselben Buchstaben, wie in § 6 (Seite 25), und indem wir mit r die active Masse des Wassers bezeichnen, erhält man die Gesammtkraft, die A′ + B′ zu bilden strebt,

$$(1)\quad T = kpq + app' + bpq' + cqp' + dqq' + epr + fqr + gp'r + hq'r.\ ^{16})$$

Die Gesammtkraft, welche A + B zu bilden strebt,

$$(2)\quad T' = k'p'q' + a'p'p + b'p'q + c'q'p + d'q'q + e'pr + f'qr + g'p'r + h'q'r.$$

Nehmen wir jetzt an, dass $a = a' = 0$, und bemerken, dass p und p′ constant sind, so findet man für $T = T'$ und bei Einführung anderer Constanten:

$$(3)\quad q = \alpha q' + \beta qq' + \gamma r + \delta rq + \varepsilon rq'.\ ^{16})$$

Bezeichnen wir mit x den Endwerth oder die zersetzte Menge Baryumsulfat, und mit Q, P′ und R die absoluten Mengen von Kaliumcarbonat, Kaliumsulfat und Wasser, so ist:

$$q = \frac{Q-\xi}{V}, \quad q' = \frac{Q'+\xi}{V}, \quad r = \frac{R}{V}.$$

Wenn die Lösungen genügend verdünnt sind, nehmen wir R und V als constant an, und finden mit Einführung anderer Constanten:

$$(4) \qquad Q - \xi = \lambda(Q'+\xi) + \mu + \nu(Q-\xi)(Q'+\xi);$$

und um $Q-\xi$ zu finden:

$$(5) \qquad Q - \xi = \frac{\lambda(Q'+\xi)+\mu}{1-\nu(Q'+\xi)}.$$

Aus dieser Gleichung berechnet man ξ leicht durch graphische Interpolation.

Serie Nr. 1.

1 Mol. Baryumsulfat + Q Mol. Kaliumcarbonat + 500 Mol. Wasser bei 100°.

Q	Werthe von ξ beobachtet	berechnet
3,5	0,719	0,715
2,5	0,500	0,500
2	0,395	0,391
1	0,176	0,178

Hier ist:
$\lambda = 3{,}963.$
$\mu = 0{,}11.$
$\nu = -0{,}0818.$
$Q' = 0.$

[60] Serie Nr. 2.

1 Mol. Baryumsulfat + Q Mol. Kaliumcarbonat + Q' Mol. Kaliumsulfat + 500 Mol. Wasser bei 100°.

Q	Q'	Werthe von ξ beobachtet	berechnet
2	0,25	0,200	0,198
2,5	0,25	0,300	0,304
3	0,25	0,408	0,409
3,8	0,25	0,593	0,599
2	0,50	Spur	0,000

Serie Nr. 3.

1 Mol. Baryumsulfat + Q Mol. Natriumcarbonat + 500 Mol. Wasser bei 100°.

Q	Werthe von ξ beobachtet	berechnet	Hier ist:
5,0	0,837	0,840	λ = 3,864.
3,5	0,605	0,604	μ = 0,21.
2,0	0,337	0,348	ν = 0,203.
1,0	0,157	0,155	Q′ = 0.

Serie Nr. 4.

1 Mol. Baryumsulfat + Q Mol. Natriumcarbonat + 0,2956 Mol. Natriumsulfat + 500 Mol. Wasser bei 100°.

Q	Werthe von ξ beobachtet	berechnet	Hier ist:
3,00	0,234	0,272	Q′ = 0,2956.
3,86	0,438	0,410	
4,10	0,440	0,450	
4,73	0,558	0,545	

Unsere Versuche bei 3° und 18° sind für die Berechnung nicht brauchbar, da die activen Massen der unlöslichen Stoffe innerhalb zu weiter Grenzen variirten. Um die Geschwindigkeit zu bestimmen, benutzen wir die Gleichung

$$v = \frac{1}{V}\frac{dx}{dt} = \varphi(T - T').$$

Durch Einführung der Werthe von T und T′ und von

$$q = \frac{Q - x}{V}, \quad q' = \frac{Q' + x}{V}$$

findet man unter denselben Annahmen, die wir zur Entwickelung von Gleichung (4) gemacht haben:

$$(6) \quad \frac{dx}{dt} = \psi[Q - x - \lambda(Q' + x) - \mu - \nu(Q - x)(Q' + x)].$$

[61] Hier bezeichnet ψ eine Constante, welche das als unveränderlich angenommene Volum enthält. Setzt man $x = \xi$, so ist $\frac{dx}{dt} = 0$, und folglich wird:

$$0 = \psi[Q - \xi - \lambda(Q' + \xi) - \mu - \nu(Q - \xi)(Q' + \xi).$$

Für $Q = 0$ ergiebt sich durch Subtraction dieser Gleichung von der vorigen:

$$\frac{dx}{dt} = \psi(\xi - x)[1 + \lambda + \nu(Q - \xi - x)]. \tag{7}$$

Nun müssen wir bemerken, dass in den Versuchen das Verhältniss der Mengen der unlöslichen Stoffe sich von Null bis $\frac{\xi}{Q - \xi}$ änderte; die Formeln jedoch sind mit der Voraussetzung der Unveränderlichkeit der activen Massen entwickelt worden. Wir müssen also die Anwendung der Formel (7) auf die letzte Periode der Reaction beschränken, das heisst, die Formel gilt zwischen x_1 und ξ, wo x_1 einen Werth besitzt derart, dass das Verhältniss $\frac{x_1}{Q - x_1}$ nicht viel von $\frac{\xi}{Q - \xi}$ verschieden ist. Um die Rechnung zu erleichtern, setzen wir $Q - \xi - x = Q - \xi - \frac{\xi - x_1}{2}$, da ν ziemlich klein ist, und wenn

$$\psi\left\{1 + \lambda + \nu\left(Q - \xi - \frac{\xi - x_1}{2}\right)\right\} = K$$

gesetzt wird, so ist:

$$\frac{dx}{dt} = K(\xi - x). \tag{8}$$

Bezeichnet man mit t_1 den Werth von t, welcher $x = x_1$ entspricht, so ergiebt sich durch Integration dieser Gleichung

$$\log \text{nat}\left(\frac{\xi - x_1}{\xi - x}\right) = K(t - t_1). \tag{9}$$

Durch Multiplication mit dem Modul M und Einsetzen von $\log(\xi - x_1) + MKt_1 = A$ und von $MK = B$ wird:

$$\log(\xi - x) = A - Bt. \tag{10}$$

Die beiden Constanten A und B lassen sich leicht auf graphischem Wege bestimmen.

Serie Nr. 5.

1 Mol. Baryumcarbonat + 1 Mol. Kaliumsulfat + 100 Mol. Wasser bei 100°.

t	Werthe von x beobachtet	berechnet
2	0,507	0,546
3	0,544	0,555
4	0,564	0,574
8,5	0,608	0,597
11	0,625	0,622
16,1	0,658	0,645
25	0,664	0,673
30	0,680	0,684
46	0,700	0,700
72	0,707	0,708

Hier ist:

$Q = 1$, $\xi = 0{,}76$.
$A = 1{,}242$.
$B = 0{,}027$.

(s. Serie Nr. 5 Seite [17] 38).

[62] Schliesslich wollen wir bemerken, dass die Versuche mit Baryumsulfat + Kaliumcarbonat + Natriumcarbonat nicht zahlreich genug sind, um sie zur Berechnung zu verwenden; übrigens glauben wir, dass weitere Untersuchungen über diese Art von Versuchen interessante Resultate über die gegenseitige Einwirkung löslicher Salze ergeben werden. Ehe wir diesen Theil beschliessen, wollen wir noch die Untersuchungen von *Malaguti**) anführen. Seine schönen Versuche umfassen eine grosse Anzahl verschiedener Stoffe; er hat neuen Untersuchungen zum Studium der Affinitäten ein weites Feld eröffnet; seine Versuche für jedes System von Stoffen sind jedoch nicht zahlreich genug, um darauf unsere Formeln anwenden zu können. Indessen kann man mit Hülfe dieser Versuche passende Mengen der unlöslichen Stoffe wählen, so dass ihre activen Massen während jeder Versuchsreihe constant bleiben, eine Bedingung, die zur Anwendung der Rechnung nothwendig ist.

Wenn man beispielsweise eine Versuchsreihe zum Studium der Einwirkung von Kaliumcarbonat auf Baryumchromat aus-

*) Annales de chimie et de physique, 1857.

führt, so wendet man die Näherungsformel (4) in § 5 (Seite [7] 22) an, nämlich:

$$x = \frac{Q - \frac{k'}{k} Q'}{1 + \frac{k'}{k}},$$

worin Q = Kaliumcarbonat und Q′ = Kaliumchromat; das Verhältniss $\frac{k'}{k}$ ist nichts anderes, als der Zersetzungscoefficient nach *Malaguti*. Der Versuch von *Malaguti* zeigt, dass ungefähr $x = 0{,}2$, wenn $Q = 1$ und $Q' = 0$. Auf diese Weise findet man $\frac{k'}{k} = 4$; setzt man $Q = 2$ und $Q' = 0$, so findet man $x = 0{,}4$. Folglich nimmt man für das System, in dem $Q = 1$, 1 Molekel Baryumchromat + 0,6 Molekeln Baryumcarbonat + 1 Molekel Kaliumcarbonat. Für $Q = 2$ nimmt man 1,2 Molekeln Baryumchromat + 0,4 Molekeln Baryumcarbonat + 2 Molekeln Kaliumcarbonat u. s. w.

§ 3.

Einwirkung von Kohlensäure auf Calciumhydrat und Baryumhydrat. *Debus**) hat eine Reihe von Versuchen gemacht, um die Affinität des Kalks und Baryts zur Kohlensäure zu untersuchen. Er folgert aus seinen Versuchen, dass die gebildeten Mengen sich stets in einfachen Verhältnissen befänden und demnach Sprünge vorhanden seien. Uns scheint diese Annahme nicht zulässig; der Verfasser ist wahrscheinlich dazu verleitet worden, weil er nicht auf alle Variabeln sein Augenmerk richtete, und vielleicht, weil seine Beobachtungsfehler ziemlich beträchtlich sind. Die Erscheinungen spielen sich stetig ab, wenn die Variabeln, welche diese Reactionen beherrschen, stetig variiren. Er verwandte zwei Methoden, um die Einwirkung der Kohlensäure auf Kalk und Baryt zu untersuchen. Zu einer sehr verdünnten Kalk und Baryt enthaltenden Lösung setzte er eine kleine Menge Kohlensäure, so dass das Verhältniss zwischen dem Kalk und Baryt zu Anfang und am Ende des Versuchs nicht viel ver-

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, 1863.

schieden ist. Der Niederschlag, welcher Calciumcarbonat und Baryumcarbonat enthält, wurde analysirt und das Verhältniss der beiden Salze bestimmt. Bezeichnen wir das Verhältniss zwischen Kalk und Baryt in der Lösung mit x und im Niederschlag mit y. *Debus* betrachtete zunächst y als eine Function von x, wo x die einzige Veränderliche ist; obwohl er später fand, dass die Menge des Wassers von grossem Einfluss ist, beachtete er nicht, dass die absoluten Werthe aller Stoffe eine grosse Rolle spielen, oder mit anderen Worten, dass y nicht allein von dem Verhältniss x abhängt. In einer anderen Versuchsreihe nahm er eine verdünnte Lösung, die Chlorbaryum und Chlorcalcium enthielt, und fügte eine kleine Menge Natriumcarbonat hinzu; der Baryumcarbonat und Calciumcarbonat enthaltende Niederschlag wurde analysirt und das [**63**] Verhältniss beider Salze bestimmt; er vergleicht dasselbe mit dem Verhältniss der beiden Chloride in der Lösung. Will man unsere Theorie anwenden, so hat man nur den Gleichgewichtszustand zwischen den vier Stoffen, ausser den fremden, zu betrachten. Man hat jedoch stets zwei unlösliche Stoffe und, wie bereits gesagt, müssen diese Stoffe während aller Versuche constante active Massen haben. In diesen Versuchen sind die absoluten Mengen der unlöslichen Stoffe sehr klein, und wir können sie keineswegs als constant ansehen. Wir wollen also eine andere Methode wählen, um die gebildeten Mengen zu bestimmen. Angenommen, man habe zwei Stoffe A und B und einen dritten C, welcher mit A und mit B reagiren kann, und man nehme nur sehr wenig von C; dann kann man annehmen, dass C in Berührung mit A und B sich momentan mit A und B verbinde, so dass die umgesetzten Mengen von A und B proportional den beiden Gesammtkräften sind, welche die Reactionen herbeizuführen streben. Bezeichnen wir mit T die Gesammtkraft für A und C und mit T′ diejenige für B und C und mit x und y die umgesetzten Mengen von A und von B, wo $x + y = M$ sei, so wird

$$\frac{x}{y} = \frac{T}{T'}.$$

Folglich

$$x = M\frac{T}{T+T'} \text{ und } y = M\frac{T'}{T+T'}.$$

Die Kräfte T und T′ sind, wie wir mehrfach gezeigt haben, mit Hülfe der activen Massen der wirksamen Stoffe

bestimmt (s. Seite [9] 25). Wir wollen diese Näherungsformeln für den Fall anwenden, wo man eine kleine Menge Natriumcarbonat zu einer Lösung von Chlorcalcium und Chlorbaryum hinzusetzt. In den Versuchen von *Debus* sind die Mengen des Wassers, des Chlorbaryums und des Natriumcarbonats constant; die einzige Veränderliche ist die Menge des Chlorcalciums. Bezeichnen wir diese mit p und setzen x = gebildetem Baryumcarbonat, so ersieht man leicht, dass T und T′ sich durch die Gleichungen ausdrücken lassen:

$$T = A + Bp; \quad T' = A' + B'p.$$

Setzt man diese Werthe ein und löst die Gleichung auf, so wird:

$$x = \frac{\alpha + \beta p}{1 + \gamma p}.$$

Hier sind α, β und γ Constanten, die von den Affinitäts- und Wirkungscoefficienten abhängen.

Setzt man: $\alpha = 0{,}389$, $\beta = -0{,}035$ und $\gamma = -0{,}08$, so ergiebt sich:

p Chlorcalcium	Werthe von x beobachtet	berechnet
g		g
13	Spur	0,000
11	0,033	0,033
9	0,266	0,264
6,5	0,291	0,311
5	0,306	0,357
8,5	0,339	0,286
6,5	0,326	0,311
4,4	0,368	0,363
4	0,378	0,366

In den ersten fünf Versuchen wurde der Niederschlag nach 24 Stunden, in den vier letzten sofort abfiltrirt.

[64] § 4.

Wirkung von Kieselsäure auf Natriumcarbonat. *Scheerer**) hat eine Reihe von Versuchen mit Kieselsäure und

*) Ann. der Chemie und Pharmacie, Bd. CXVI.

Natriumcarbonat angestellt, um das Aequivalent der ersteren zu bestimmen. Er fand, dass die Säure sich mit verschiedenen Mengen von Natron verbindet, je nachdem sich das Verhältniss des Natriumcarbonats ändert. Wir können diese Thatsache in folgender Weise erklären. Kieselsäure und Natron verbinden sich zu Natriumsilicat, nämlich: $SiNa_2O_2$, wo $O = 16$ und $Si = 14{,}2$.[17])

Wenn man Kieselsäure auf Natriumcarbonat bei bestimmter Temperatur reagiren lässt, ist die Zersetzung nur eine partielle, und im Gleichgewichtszustand hat man die vier Stoffe: Kieselsäure, Natriumsilicat, Natriumcarbonat und Kohlensäure. Bezeichnen wir mit A die Kieselsäure, mit B Natriumcarbonat, mit A′ Kohlensäure und mit B′ Natriumsilicat, so ist:

$$A + B = A' + B'.$$

Unter Benutzung derselben Buchstaben, wie in § 6 (Seite [8] 23) können wir für den Gleichgewichtszustand Formel (9), Seite [9] 26, anwenden und erhalten:

$$kpq = k'p'q' + \alpha pp' + \beta pq' + \gamma p'q + \delta qq'.$$

Die Kohlensäure befindet sich im gasförmigen Zustand und wir setzen also $\alpha = 0$ und $\gamma = 0$. Bezeichnen wir mit P, Q, P′ und Q′ die Anfangswerthe der Mengen von A, B, A′ und B′ und mit ξ die Menge des gebildeten Natriumsilicats, so erhalten wir:

$$P = \frac{P - \xi}{V}, \quad Q = \frac{Q - \xi}{V}, \quad P' = \frac{P' + \xi}{V}, \quad Q' = \frac{Q' + \xi}{V},$$

wo V das Volum bedeutet. Wir wollen nun bemerken, dass die Versuche so angestellt wurden, dass die Stoffe sich in einem auf constante Temperatur erhitzten Tiegel befanden; in diesem Fall befindet sich die Kohlensäure wahrscheinlich über der Oberfläche der geschmolzenen Masse und vielleicht zu einer gewissen Menge in der Masse absorbirt. Man könnte zwei Annahmen machen, nämlich: die absolute Menge der Kohlensäure ist constant, das heisst $P' + \xi =$ constant, oder die absolute Menge der Kohlensäure wächst proportional dem Volum, das heisst $\frac{P' + \xi}{V} =$ constant. In den Versuchen von *Scheerer* war der Werth von P constant und man weiss nicht

recht zu entscheiden, welche Annahme die wahrscheinlichere ist; denn bei Einführung der Werthe von p, q, p′ und q′, sowie von $Q' = 0$ und $P = 3$ findet man nach beiden Annahmen:

$$Q = \xi \cdot \frac{A + B\xi}{3 - C\xi} \cdot \cdots \cdots$$

In Wirklichkeit sind die Constanten A, B und C verschiedene Functionen von k, k′, β und δ in den beiden Fällen; die Versuche sind jedoch nicht zahlreich genug, um auf die Untersuchung dieser Coefficienten einzugehen. Im Fall wir $\frac{P' + \xi}{V}$ = constant annehmen wollen, ist das Volum V einzuführen, welches wir $= \lambda P + \mu Q$ ansetzen, wo λ und μ die Molekularvolume von Kieselsäure und Natriumcarbonat bezeichnen.

[65] Serie Nr. 1.

3 Mol. Kieselsäure + Q Mol. Natriumcarbonat.

Q Natrium-carbonat	Werthe von ξ beobachtet	berechnet	Hier ist:
1	1,00	1,00	A = 2,854
1,5	1,50	1,37	B = 0,75
2	1,89	1,64	C = 1,0282.
3	2,07	2,10	Diese Coefficienten sind durch graphische Interpolationen berechnet und wir nehmen nicht an, dass sie vollkommen genau sind.
4	2,31	2,31	
5	2,44	2,43	
6	2,52	2,51	
7	2,59	2,58	
8	2,63	2,63	
9	2,67	2,67	
10	2,71	2,71	
15	2,79	2,78	
25	2,86	2,85	
35	2,895	2,86	
50	2,96	2,88	

Scheerer hat auch die Einwirkung von Kieselsäure auf Kaliumcarbonat untersucht; man kann diese Serie auf dieselbe

Art berechnen, indem man B = Kaliumcarbonat und B′ = Kaliumsilicat setzt, welches wir SiK_2O_3 schreiben[17]); die Zahl der Versuche ist jedoch zu gering, um die Coefficienten hinreichend genau zu bestimmen, und wir übergehen daher die Berechnung.

§ 5.

Einwirkung der Säuren auf die Metalle. Um die Affinitäts- und Wirkungscoefficienten der Reaction zwischen einer Säure und einem Metall zu bestimmen, wollen wir die Formel (10) (s. Seite [10] 28) anwenden, welche die Geschwindigkeit als Function der Affinitätskräfte ergiebt. Es ist:

$$v = \varphi T,$$

wo v die Geschwindigkeit, T die Gesammtkraft und φ den Geschwindigkeitscoefficienten bezeichnet. Offenbar ist φ proportional der Metalloberfläche; wenn diese Oberfläche constant wäre, so könnte man sie in die Formel als neue unbekannte Constante einführen. Jedoch zeigen die Versuche, dass die Geschwindigkeit in jedem Versuch mit der Zeit variirt, was von der Veränderung der Oberfläche herrührt (s. Seite [23] 47). Trotzdem lassen sich die verschiedenen Versuche vergleichen; wir machen die Annahme, dass die Veränderung der Oberfläche nur von der zersetzten Metallmenge abhängt, und von der Natur und Menge der Säure sowie den anderen Umständen unabhängig ist. Ausgehend von dieser Annahme, welche wir sofort beweisen werden, sind die Versuche vergleichbar; statt der veränderlichen Oberfläche denkt man sich eine constante, deren Geschwindigkeit gleich der mittleren Geschwindigkeit des Versuchs ist. Wenn man das Gesetz der Oberflächenveränderung kennte, wäre die constante Oberfläche leicht zu berechnen; bezeichnet man die aufgelöste Metallmenge mit x, die veränderliche Oberfläche mit f(x), und die constante Oberfläche mit S, so ist

$$\frac{1}{S} = \int_0^1 \frac{dx}{f(x)}.$$

[66] Wir gehen auf die Untersuchung der Function f(x) nicht ein, sondern führen in die Formeln die constante Oberfläche S als unbekannte Constante ein. Die mechanischen Wirkungen, welche die Reaction beeinflussen können, haben

wir bereits erörtert (s. Seite [23] 48), und wir müssen daher die Versuche wählen, in denen die Lösung ziemlich verdünnt und das während der Reaction gebildete Salz löslich genug ist, um die Geschwindigkeit nicht merklich zu beeinflussen. Betrachten wir nun eine Lösung, deren Säuretiter gleich q ist; am Schlusse der Reaction ist der Titer geringer und gleich $q-\varepsilon$, und gleichzeitig ist ein Salz vorhanden, dessen Menge mit σ bezeichnet werde. Zu einer beliebigen Zeit t, wo die gelöste Metallmenge gleich x sei, ist der Säuretiter gleich $q-\frac{x}{100}\varepsilon$ und die gebildete Salzmenge $\frac{x}{100}\sigma$. Hier ist x, welches gleich der entwickelten Wasserstoffmenge ist, in Procenten ausgedrückt. Für die mittlere Geschwindigkeit ist der Titer $= q-\frac{1}{2}\varepsilon$ und die Salzmenge $= \frac{1}{2}\sigma$.

Um nun unsere Annahme zu beweisen, genügt es zu zeigen, dass das Verhältniss zwischen zwei beliebigen Geschwindigkeiten für alle Versuche constant ist. Denn bezeichnet man die Geschwindigkeit für die Oberflächeneinheit mit h und die Grösse der Oberfläche mit f(x), so wird die Geschwindigkeit zur Zeit t, welcher der Werth x entspricht, $v = hf(x)$, und in derselben Lösung zur Zeit t', welcher x' entspricht, wird $v' = hf(x')$ sein. Folglich ist das Verhältniss $\frac{v}{v'} = \frac{f(x)}{f(x')}$ eine Function von x und für alle Versuche constant; offenbar haben wir hiervon die Versuche auszunehmen, wo die Unlöslichkeit sich geltend macht. Wir haben jedoch angenommen, dass der Säuretiter und alle anderen Bedingungen für die beiden Zeiten t und t' gleich sind; diese Annahme aber ist im Allgemeinen nicht gültig, wie wir soeben entwickelt haben. Um die Rechnung zu erleichtern, wählen wir daher die beiden Geschwindigkeiten, die unter denselben Bedingungen vorhanden sind, nämlich: die mittlere Geschwindigkeit und die $x = 50$ entsprechende Geschwindigkeit. Für diese beiden Geschwindigkeiten ist der Säuretiter $= q-\frac{1}{2}\varepsilon$ und die gebildete Salzmenge $= \frac{1}{2}\sigma$. Ein anderer Umstand, der zur Bestätigung unserer Annahme dient, ist der, dass die Maximalgeschwindigkeit in allen Versuchen bei dem gleichen x-Werth, nämlich etwa $x = 55$, erreicht ist, und dass das Verhältniss von Maximalgeschwindigkeit und mittlerer Geschwindigkeit merklich constant ist. In der folgenden Tabelle haben wir die verschiedenen Serien zusammengestellt;

das Verhältniss ist merklich constant und die Abweichungen sind leicht zu erklären, wenn man bedenkt, dass die Endzeit T sehr schwer zu bestimmen ist. Da die mittlere Geschwindigkeit gleich $\frac{100}{T}$ ist, so ergiebt sich das Verhältniss $\frac{v}{V} = \frac{vT}{100}$, worin v = Geschwindigkeit für x = 50.

Zink + Salzsäure bei 18°.

Nr.	Geschwindigkeit für x = 50	Endzeit	Verhältniss	Säuretiter
1	4,0	45	1,80	4,76
2	8,3	22,5	1,87	7,14
3a	17,2	12,7	2,18	9,54
3b	16,9	12,9	2,18	9,54
3c	16,4	13,0	2,13	9,54
4	36,4	5,7	2,07	14,28
5	129	1,5	1,94	28,45
			Mittel = 2,02.	

[67] **Zink + Schwefelsäure bei 18°.**

Nr.	Geschwindigkeit für x = 50	Endzeit	Verhältniss	Säuretiter
11a	8,8	22,5	1,98	20,00
11b	9,2	22	2,02	20,00
12a	3,8	52	1,98	9,46
13	1,6	121	1,94	4,72
14	0,54	380	2,06	1,89
			Mittel = 2,00	

Zink + Schwefelsäure bei 35°.

24	15	13,5	2,03	20,00
25	5,5	39	2,15	9,40
			Mittel = 2,09.	

Betrachtet man die Serien mit concentrirten Lösungen oder bei niedrigen Temperaturen, so findet man, dass dies Verhältniss sich ändert, und die Maximalgeschwindigkeit auf einen Werth von $x < 55$ vorgerückt ist, was den Einfluss der Unlöslichkeit des gebildeten Salzes zeigt.

Wenn man verschiedene Drähte des gleichen Metalls vergleichen will, muss man, unserer Annahme gemäss, das Verhältniss zwischen den mittleren Geschwindigkeiten constant finden, vorausgesetzt, dass der Säuretiter und die anderen Bedingungen für die verschiedenen Drähte dieselben sind. Dies ist wenigstens annähernd der Fall und die Abweichungen rühren daher, dass der mittlere Säuretiter und die Mengen gebildeten Salzes in unseren Versuchen verschieden sind. Da die mittlere Geschwindigkeit gleich $\frac{100}{T}$ ist, so ergiebt sich das Verhältniss der mittleren Geschwindigkeiten V und V':

$$\frac{V}{V'} = \frac{T'}{T}.$$

Salzsäure + verschiedenes Zink.

(Zink Nr. a, b, c, d.)

Säure-titer	Endzeit				Verhältniss		
	Ta	Tb	Tc	Td	$\frac{Tb}{Ta}$	$\frac{Td}{Tc}$	$\frac{Td}{Ta}$
28,4	1,5	0,75	1,35	2,3	0,50	1,70	1,53
14,28	5,6	3,15	4,9	7,4	0,56	1,51	1,32
9,54	13,0	7,0	9,9	15,7	0,54	1,59	1,21
5,72	33,0	15,65	21,65	35,3	0,48	1,63	1,07
4,76	43,8	22,6	28,4	49,7	0,52	1,75	1,13
				Mittel =	0,52	1,64	1,25

[68] **Schwefelsäure + Blei.**

Dichte der Säure	Menge des gelösten Bleis x_1	x_2	x_3	Verhältniss $\frac{x_2}{x_1}$	$\frac{x_3}{x_1}$	$\frac{x_3}{x_2}$
1,842	0,605	0,4025	0,2030	0,66	0,34	0,50
1,705	0,059*)	0,0495	0,0250	0,84*)	0,42*)	0,51
1,600	0,0485	0,0310	0,0155	0,64	0,32	0,50
1,526	0,0205	0,0130	0,0065	0,63	0,32	0,50

Die letztere Tabelle enthält die Versuche von *Calvert* und *Johnson***) über den Einfluss verschiedener Bleisorten; x_1, x_2 und x_3 bezeichnen die Bleimengen, die nach 10 Tagen durch Einwirkung von 50 cc Schwefelsäure auf eine Oberfläche von 30 qcm gelöst sind; x_1 bezieht sich auf reines Blei, x_2 auf Blei von Virginia und x_3 auf gewöhnliches Blei.

Die angeführten Tabellen dürften genügen, um die Wahrscheinlichkeit unserer Annahme zu erweisen, und wir wollen nun unsere Fundamentalformel discutiren:

$$V = \varphi T. \tag{1}$$

Die Gesammtkraft T hängt von den wirkenden Stoffen ab; selbst im einfachsten System sind fremde Stoffe zugegen, nämlich das Wasser und das gebildete Salz. Bezeichnen wir die active Masse des Metalls mit p, die der Säure mit q, die des Wassers mit N und die des Salzes mit r, die Wirkungscoefficienten mit a, b, c, d und e und den Affinitätscoefficienten mit k, so wird die Gesammtkraft:

$$T = kpq + aqN + bqr + cpN + dpr + erN. \tag{2}$$

Um die Rechnung zu vereinfachen, vernachlässigen wir die Wirkung des Salzes, setzen $r = 0$, und finden:

$$T = kpq + aqN + cpN. \tag{3}$$

Der Coefficient c ist wahrscheinlich sehr klein, und, um die Formel zu vereinfachen, setzen wir $c = 0$. Führen wir den Werth von T in Gleichung (1) ein, so ist:

$$V = \varphi(kpq + aqN). \tag{4}$$

*) Wahrscheinlich ein Fehler in der Zahl 0.059.
**) Erdmann's Journal, 1864.

Der Werth von p ist für ein und dasselbe Metall constant und, indem man $\varphi k p = K$ und $\varphi a = \alpha$ setzt, erhält man:

$$V = K + \alpha q N. \tag{5}$$

Gemäss der Definition der activen Masse bezeichnen offenbar der mittlere Säuretiter und die Wassermenge in 100 ccm die active Masse in Procenten. Um die Wassermenge N in einer Lösung zu bestimmen, muss man die Dichte D kennen. Denn bezeichnet man mit q, q_1, q_2 u. s. w. die Titer der Säure und anderen Substanzen, so ist die Menge des Wassers in 100 cc:

$$N = 100\,D - q - q_1 - q_2 - \ldots .$$

Nun sind die Werthe der Dichte nicht besonders genau in unseren Versuchen, und um die verschiedenen Versuche vergleichen zu können, corrigiren wir die Werthe der Dichte durch Berechnung mittels einer Interpolationsformel*). So erhält man für eine Lösung bestehend aus Säure und Wasser:

$$D = \frac{1 + a q}{1 + a' q},$$

wo a und a′ Constanten sind und q den Säuretiter bezeichnet; das Analoge gilt für eine Lösung bestehend aus einem Salz und Wasser:

$$D = \frac{1 + a_1 q_1}{1 + a'_1 q_1}, \tag{69}$$

wo q′ = dem Salztiter. Dann ist für eine Lösung bestehend aus Säure, Salz und Wasser:

$$D = \frac{1 + a q + a_1 q_1}{1 + a' q + a'_1 q_1}$$

und so fort für ein beliebiges System von Stoffen.

In der folgenden Tabelle haben wir die Coefficienten a und a′ für die verschiedenen Stoffe bei 18° und für verdünnte Lösungen zusammengestellt. Bezüglich der Dichten bei höheren Temperaturen fanden wir für Salzsäure die folgenden Formeln, in denen D_0 = Dichte bei 0°, D_{18} = Dichte bei 18° und

*) s. *C. M. Guldberg*, Ueber die Dichte der Mischungen, Forhandlinger ved de skandinaviske Naturforskeres ottende Møde, 1861.

D_{35} = Dichte bei 35°, und diese Dichten stets auf Wasser von 18° bezogen sind.

$$D_0 = 1{,}05\, D_{18} - 0{,}048 \text{ und } D_{35} = 0{,}9569\, D_{18} + 0{,}04.$$

Tabelle der Coefficienten a und a' für verdünnte Lösungen bei 18°.

Name des Stoffs	a %	a' %
Schwefelsäure	0,66	0,00
Zinksulfat	2,19	1,11
Magnesiumsulfat	2,46	1,37
Magnesiumsulfat + $7H_2O$	1,20	$\frac{2}{3}$
Natriumsulfat	1,29	0,50
Salzsäure	1,00	0,50
Zinkchlorid	2,91	2,00
Magnesiumchlorid	0,73	0,00
Natriumchlorid	0,67	0,00
Ammoniumchlorid	2,93	2,50
Calciumchlorid + H_2O	0,95	0,20
Aluminiumchlorid	0,214	0,00
Essigsäure	0,15	0,00
Magnesiumacetat	0,57	0,00
Natriumacetat + $3H_2O$	1,00	$\frac{2}{3}$
Alkohol	−0,071	$\frac{1}{6}$

Schliesslich geben wir eine Tabelle der mit 100 mm der verschiedenen Metalle gebildeten Salzmenge σ und der zersetzten Säuremenge ε. Mit Hülfe dieser Tabelle kann man den mittleren Säuretiter berechnen, nämlich $q - \frac{1}{2}\varepsilon$ für das Gesammtvolum = 100 cc, $q - \varepsilon$ für das Gesammtvolum = 50 cc und $q - \frac{1}{5}\varepsilon$ für das Gesammtvolum = 250 cc.

	ε		σ	
100 mm von	Salzsäure	Schwefelsäure	Chlorid	Sulfat
Zink Nr. a	0,679	0,912	1,266	1,500
Zink Nr. b	0,136	0,183	0,254	0,300
Magnesium Nr. a	0,150	0,201	0,195	0,246
Magnesium Nr. b	0,183	0,246	0,238	0,301
Aluminium Nr. a	0,821		1,000	
Aluminium Nr. b	0,332		0,405	

[70] **Einfluss der Säuremenge.**

Näherungsformel: $V = Kq + \alpha qN$.

R = Verhältniss der Geschwindigkeiten von Metall Nr. b und a.

Tabelle der Coefficienten K, α und R.

Name der Stoffe	K	$-\alpha$	$-\frac{\alpha}{K}$	$R = \frac{Vb}{Va}$
Zink Nr. b + Salzsäure	23,958	0,236	0,009851	1,86
Zink Nr. b + Schwefelsäure . . .	4,76	0,0444	0,009328	1,86
Magnesium Nr. b + Salzsäure . . .	447,25	4,46	0,009972	0,861
Magnesium Nr. b + Schwefelsäure .	348,0	3,465	0,009957	0,861
Aluminium Nr. b + Salzsäure . . .	7,383	0,0735	0,009955	1,35

Serie Nr. 1.

Zink Nr. a + Salzsäure.

q	N	Werthe von T beob.	ber.
28,31	84,04	1,5	1,6
14,14	92,50	5,6	6,2
9,40	95,10	13,0	13,1
7,49	96,12	18,7	19,5
7,00	96,38	22,1	22,0
4,62	97,62	43,8	44,3
2,705	98,62	118,8	101,3

Serie Nr. 2.

Zink Nr. b + Salzsäure.

q	N	Werthe von T beob.	ber.
27,94	84,20	0,75	0,87
14,14	92,50	3,15	3,33
9,41	95,08	7,0	7,0
5,587	97,12	15,65	17,2
4,62	97,62	22,6	23,5
3,34	98,30	35,85	39,4
1,60	99,19	97,5	113,6
0,551	99,72	460	422

Serie Nr. 3.

Zink Nr. b + Schwefelsäure.

q	N	Werthe von T beob.	ber.
10,44	96,45	20,7	20,2
7,43	97,47	29,5	31,6
4,45	98,48	51	58,8
2,94	98,99	81	94,3
0,84	99,70	370	362

Serie Nr. 4.

Magnesium Nr. a + Salzsäure.

q	N	Werthe von T beob.	ber.
5,69	97,05	1,04	1,1
2,76	98,60	4,08	4,2
2,204	98,90	6,9	6,4
1,367	99,30	13,25	14,6
1,092	99,46	23,0	21,8
0,808	99,60	27,1	35,3

[71] Serie Nr. 5.

Magnesium Nr. b + Salzsäure.

q	N	Werthe von T beob.	ber.
5,69	97,05	1,18	1,2
2,15	98,90	8,35	7,6
1,30	99,34	19,25	18,5
0,83	99,58	40,5	38,9
0,78	99,60	39,5	42,7
0,518	99,73	71	80,7

Serie Nr. 6.

Magnesium Nr. a + Schwefelsäure.

q	N	Werthe von T beob.	ber.
3,68	98,75	7,5	4
1,79	99,38	20,75	13,6
0,85	99,70	48,25	40,6

Serie Nr. 7.

Magnesium Nr. b + Schwefelsäure.

q	N	Werthe von T beob.	ber.
3,68	98,74	7,0	8,8
3,39	98,82	10,9	9,8
1,76	99,38	27,25	25,8
1,34	99,55	40	37,3
0,89	99,70	70	62,5
0,42	99,86	139	140,1

Die Serien Nr. 6 und 7 zeigen, dass die Näherungsformel hier nicht angewandt werden darf; der Grund dafür ist wahrscheinlich die Affinität des Magnesiums zum Wasser und die Gegenwart von Magnesiumsulfat.

Serie Nr. 8.

Aluminium Nr. a + Salzsäure.

q	N	Werthe von T beob.	ber.
28,29	84,1	4,0	4,0
14,12	92,5	15,9	16,2
8,28	95,7	54	45,9
5,54	97,15	104	98

Serie Nr. 9.

Aluminium Nr. b + Salzsäure.

q	N	Werthe von T beobachtet	berechnet
28,01	84,2	2,9	3,0
14,21	92,5	11,9	12,1
9,47	95,05	29,2	26,7
5,65	97,1	70,9	71,9

Einfluss der Temperatur.

Näherungsformel: $V = Kq + \alpha qN$.

Tabelle der Coefficienten K und α.

Salzsäure	K	$-\alpha$	$-\frac{\alpha}{K}$
+ Zink Nr. a bei 0°	5,761	0,0559	0,009703
+ Zink Nr. a bei 18°	12,881	0,12688	0,009851
+ Zink Nr. a bei 35°	37,50	0,380	0,01013

[72] Serie Nr. 10.

Zink Nr. a + Salzsäure bei 0°.

q	N	Werthe von T beob.	ber.
28,51	84,99	3,4	3,5
14,21	92,84	12,75	12,3
9,43	95,37	23,9	24,6
7,02	96,48	41,4	38,8
4,63	97,92	72,5	75,2

Serie Nr. 11.

Zink Nr. a + Salzsäure bei 35°.

q	N	Werthe von T beob.	ber.
28,08	82,72	0,8	0,6
14,05	91,85	2,7	2,7
9,35	94,55	6,95	6,8
6,97	95,98	14,2	13,0
4,59	97,26	34,0	40,3

Einfluss einer Mischung von zwei Säuren.

Bezeichnet man mit q und q′ die Titer der beiden Säuren und vernachlässigt die Gegenwart des bei der Reaction gebildeten Salzes, so erhält man die Näherungsformel:

(6) $$V = \varphi(kpq + aqN + k'pq' + a'q'N + bqq')$$

oder vereinfacht:

(7) $$V = Kq + \alpha qN + K'q' + \alpha'q'N + \beta qq'.$$

Kennt man die Wirkung jeder Säure, wenn sie allein wirkt, und bezeichnet man die Geschwindigkeit jeder einzelnen Säure gemäss Formel (5) mit V_0 und V_0', so wird

(8) $$V = V_0 + V_0' + \beta qq'.$$

Serie Nr. 12.

Zink + Salzsäure + Schwefelsäure.

q Salzsäure	q' Schwefelsäure	N Wasser	Werthe von T beobachtet	berechnet
		Zink Nr. a.		
4,21	4,55	96,24	25,5	20,8
14,14	4,55	90,71	4,55	4,2
		Zink Nr. b.		
5,6	1,8	96,48	13,3	12,0
4,48	1,8	97,07	16,6	16,3
3,36	1,8	97,66	23,3	22,5
2,24	1,8	98,24	36,4	32,3
		$\beta = 0{,}08$.		

[73] Einfluss der fremden Stoffe.

Wir nehmen an, der fremde Stoff werde durch die freie Säure nicht zersetzt, und wir bezeichnen mit P den Titer dieses Stoffes; wir benutzen Formel (2), setzen $e = 0$, und erhalten:

$$(9) \qquad V = \varphi(kpq + aqN + bqP + cPp + dPN).$$

Bezeichnet man mit V_0 die Geschwindigkeit gemäss Formel (5), so lässt sich die vorige Gleichung schreiben:

$$(10) \qquad V = V_0 + \beta Pq + \gamma P + \delta PN.$$

Tabelle der Coefficienten β, γ und δ.

Zink Nr. a + Salzsäure.

	$-\beta$	γ	δ
Zinkchlorid	0,08	0,06	0,00
Ammoniumchlorid	0,08	0,082	0,00
Alkohol	0,1545	0,00	0,0003

Serie Nr. 13.

Zink Nr. a + Salzsäure + Zinkchlorid.

q Salzsäure	P Zinkchlorid	N Wasser	Werthe von T beobachtet	berechnet
8,47	1,50	95,25	16,9	15,8
8,51	5,27	94,09	20,5	20,8
8,58	12,66	90,93	28,0	27,9
4,16	1,62	97,59	63,5	61,4
4,19	4,89	95,77	89	86,2
4,24	9,81	95,03	123	135

Serie Nr. 14.

Zink + Salzsäure + Alkohol bei 18°.

q Salzsäure	P Alkohol	N Wasser	Werthe von T beobachtet	berechnet
14,08	35,18	50,51	10,1	7,1
9,86	68,74	10,32	12,25	10,9
8,40	51,92	33,10	23	19,7
7,00	37,65	51,85	36,75	34,8
5,90	70,13	10,53	22	25,5
5,55	55,46	30,01	51,25	43,1

Serie Nr. 15.

Zink Nr. a + Salzsäure + Ammoniumchlorid.

q Salzsäure	P Ammonium-chlorid	N Wasser	Werthe von T beobachtet	berechnet
8,45	4,04	92,73	14,25	14,2
8,45	11,98	86,54	11,25	11,1
8,11	9,66	88,63	13,2	12,9
14,53	11,57	82,89	6,3	4,6
4,99	3,98	94,76	31,25	33,1
4,99	12,31	88,54	20,7	23,2
2,74	4,86	95,45	67	69,4
2,73	13,69	88,93	39,6	40,3
2,73	20,08	83,79	27	29,3

Serie Nr. 16.

Zink Nr. a + Salzsäure + Zinkchlorid + Ammoniumchlorid.

q Salzsäure	P Zinkchlorid	P′ Ammoniumchlorid	N Wasser	Werthe von T beobachtet	Werthe von T berechnet
7,57	1,34	14,25	84,67	12,6	12,5
7,63	4,73	17,90	79,75	13,5	11,1
3,78	1,48	11,85	89,09	32,0	33,3
3,77	4,41	12,89	86,94	36,0	32,6

Die Werthe von T in Serie 16 sind mit Hülfe der Serien 13 und 15 berechnet; denn, schreibt man Formel (10) $V = V_0 + \Delta V$ und bezeichnet mit ΔV und $\Delta V'$ die beiden Werthe, welche den Serien 13 und 15 entsprechen, so erhält man die Geschwindigkeit für diese Serie $V = V_0 + \Delta V + \Delta V'$ unter Vernachlässigung der gegenseitigen Einwirkung von Ammoniumchlorid und Zinkchlorid.

[74] Dies sind die Versuchsreihen, auf welche wir die Berechnung angewandt haben; sie dürften ausreichen, um die Wahrscheinlichkeit unserer Theorie zu erweisen; die Abweichungen zwischen den beobachteten und berechneten Werthen rühren daher, dass wir die Anwesenheit der während der Reaction gebildeten Salze vernachlässigt haben und in mehreren Fällen auch einige Wirkungscoefficienten, die wahrscheinlich nicht klein genug sind. Die Versuche, welche sich auf Essigsäure und Acetate beziehen, haben wir nicht behandelt, und zwar aus folgenden Gründen. Die Essigsäure erscheint in ihrer Wirkung sehr merkwürdig und die Formeln vermögen die Erscheinungen nicht zu erklären.[18]) Wenn man zunächst die Einwirkung eines Metalls auf die Essigsäure betrachtet, findet man eine Maximalgeschwindigkeit für einen bestimmten Titer; die Geschwindigkeit nimmt für concentrirtere Säuren ab und zwar wahrscheinlich auf Grund der Unlöslichkeit des gebildeten Salzes. Aber selbst bei der Geschwindigkeit, die verdünnten Säuren entspricht, ist die Wirkung eigenartig. Nach Formel (5) ist $\frac{v}{q} = K + \alpha N$. Bei den anderen Säuren findet man stets das Verhältniss $\frac{v}{q}$ mit wachsender Wassermenge abnehmend; bei der Essigsäure wächst dies Verhältniss

mit der Wassermenge. Zweitens ist die Wirkung eines Gemisches von Essigsäure und Salzsäure sehr sonderbar, wie wir Seite [24] 48 gezeigt haben. Wenden wir die Formeln auf dies System an, so findet man, dass der Wirkungscoefficient der Essigsäure in Bezug auf das Wasser mit dem Titer der Salzsäure sich ändert. Wie soll man diese Erscheinungen erklären? Sollte die Unlöslichkeit der Grund dafür sein? Oder ist vielleicht die Bildung der Molekelgruppen die wirkliche Erklärung? (s. Seite [11] 29).

Im Beginn dieser Untersuchungen[18]) im Jahre 1861 glaubten wir Zahlenwerthe für die Grösse der chemischen Kräfte finden zu können. Wir glaubten gleichfalls für jedes Element und jede chemische Verbindung Zahlen finden zu können, die ihre relative Affinität ausdrücken, wie die Atomgewichte ihre relativen Gewichte darstellen. Wir nahmen an, dass quantitative, mit Sorgfalt ausgeführte Versuche, welche unter den Bedingungen des Gleichgewichtszustandes zwischen den Kräften angestellt würden, uns zum Ziele führen könnten. Aber dieser Zweig der Chemie ist nur wenig bearbeitet, und wir mussten unsere Versuche nach dem Gefühl wählen; so haben wir eine grosse Zahl von Versuchen angestellt, die in dieser Abhandlung nicht veröffentlicht sind, da sie die Erscheinungen, welche wir untersuchen wollten, nicht zeigen. Trotzdem haben wir im zweiten Theil mehrere Reihen veröffentlicht, die nicht berechnet wurden, in der Meinung, dass sie später behandelt werden könnten, wenn man ausreichende Grundlagen für eine weitergehende Erörterung wird gesammelt haben. Obwohl wir also das Problem der chemischen Affinitäten nicht gelöst haben, glauben wir doch eine allgemeine Theorie der chemischen Reactionen gegeben zu haben, nämlich die Betrachtung der Reactionen, in denen sich der Gleichgewichtszustand zwischen den entgegengesetzten Kräften einstellt.

Wir haben Versuche angeführt, die diese Theorie zahlenmässig beweisen, und wir hoffen, dass der von uns angegebene Weg zur Aufklärung der Theorie der chemischen Statik dienen kann. Der Zweck unserer Abhandlung war, zu zeigen, dass erstens unsere Theorie die chemischen Vorgänge im Allgemeinen erklärt, und zweitens, dass die auf die Theorie gegründeten Formeln recht gut mit den quantitativen Versuchen übereinstimmen. Die Bestimmung der Affinitätscoefficienten jedoch und die

Untersuchung dieser Coefficienten erfordern eine viel grössere Zahl von Versuchen, als die angeführten, daher sind wir auch auf die Discussion dieser Coefficienten nicht eingegangen. Wir haben deshalb im Allgemeinen leicht zu handhabende Näherungsformeln benutzt, obgleich die Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werthen dadurch weniger vollkommen wird, als sie zu erhalten wäre, wenn man alle wirkenden Kräfte berücksichtigt.

Die Untersuchungen auf diesem Gebiete sind zweifellos schwieriger, langwieriger und weniger fruchtbar als die Arbeiten, welche gegenwärtig die meisten Chemiker beschäftigen, nämlich die Entdeckung neuer Verbindungen. Indess kann unserer Ansicht nach nichts die Chemie schleuniger in die Zahl der wirklich exacten Wissenschaften einreihen, als gerade die Untersuchungen, mit denen sich diese Arbeit beschäftigt. Alle unsere Wünsche wären erfüllt, wenn es uns durch diese Arbeit gelänge, die nachhaltige Aufmerksamkeit der Chemiker auf einen Zweig der Chemie zu lenken, der zweifellos seit dem Beginn dieses Jahrhunderts über Gebühr vernachlässigt ist.

[69]

Ueber die chemische Affinität.

Von

C. M. Guldberg und **P. Waage.**

(aus: Erdmann's Journal für practische Chemie, Bd. **127.** Neue Folge **19,** Seite 69—114. **1879.**)

[Original deutsch; auch norwegisch gleichlautend in den »Forhandlinger« 1879.]

§ 1.

Einleitung.

Im Jahre 1867 haben wir unter dem Titel: »Études sur les affinités chimiques« eine Arbeit über die chemische Affinität veröffentlicht*), in welcher wir uns vorzüglich mit der chemischen Massenwirkung beschäftigten. Wir sprachen es als unsere Anschauung aus, dass das Resultat eines chemischen Processes nicht allein von denjenigen Stoffen abhängt, welche in die neue chemische Verbindung eingehen, sondern auch von allen anderen bei dem Processe gegenwärtigen Stoffen, welche letztere wir mit einem gemeinschaftlichen Namen als fremde Stoffe bezeichneten, insofern dieselben einen merkbaren Einfluss ausüben, obschon sie selbst keine chemische Veränderung während des Processes erleiden. Zu diesen fremden Stoffen rechneten wir namentlich auch die Auflösungsmittel.

Die chemischen Kräfte, welche zwischen den Stoffen in [70] Wirksamkeit treten, sind abhängig von der Temperatur, dem Drucke, dem Aggregatzustande und dem Mengenverhältniss.

Wir unterschieden zwei Hauptgruppen von chemischen Kräften: die eigentlichen Affinitätskräfte, welche die Bildung neuer chemischer Verbindungen zu Stande bringen, und die secundären Kräfte, deren Wirkung auf die fremden Stoffe zurückzuführen ist.

*) Als Universitätsprogramm erschienen. 1. Semester 1867.

Solche chemische Processe, welche sich am besten dazu eignen, um an ihnen die chemischen Kräfte zu studiren, sind nach unserer Anschauung diejenigen, in welchen ein Gleichgewichtszustand zwischen den Kräften eintritt, oder mit anderen Worten: Processe, in welchen die chemische Reaction gleichzeitig in zwei entgegengesetzten Richtungen vor sich geht. Als Beispiele wollen wir anführen:

1. Ein Metall wird mittelst Wasserdampf oxydirt, und das Metalloxyd unter denselben Umständen mittelst Wasserstoffs reducirt.

2. Dissociation eines Körpers AB, bei welcher gleichzeitig die beiden Bestandtheile A und B und der ursprüngliche Stoff AB vorhanden sind.

3. Zwei auflösliche Stoffe geben Veranlassung zu einer doppelten Substitution; so werden Alkohol und Essigsäure theilweise in Aether und in Wasser übergehen, und umgekehrt werden Aether und Wasser auch theilweise in Alkohol und Essigsäure übergehen.

4. Ein auflösliches und ein unauflösliches Salz tauschen theilweise die Säuren; so werden schwefelsaures Kali und kohlensaurer Baryt theilweise in kohlensaures Kali und schwefelsauren Baryt übergehen; und umgekehrt werden ebenfalls kohlensaures Kali und schwefelsaurer Baryt theilweise in schwefelsaures Kali und kohlensauren Baryt sich umsetzen.

Diese letzte Klasse von chemischen Processen war es vorzüglich, welche wir zum Gegenstand unserer experimentalen Untersuchungen machten.

Aus unseren eigenen Experimentaluntersuchungen in Verbindung mit dem sonst bereits bekannten Material leiteten wir das Gesetz für die chemische Massenwirkung ab, welches wir folgendermaassen aussprechen:

[71] Wenn zwei Stoffe A und B sich in zwei neue Stoffe A′ und B′ umsetzen, so wird die chemische Kraft, mit welcher A und B gegenseitig auf einander einwirken, gemessen durch die in der Zeiteinheit gebildete Menge der neuen Stoffe A′ und B′.

Die Menge, mit welcher ein bestimmter Stoff in der Volumeneinheit des Körpers auftritt, in welchem der chemische Process vorgeht, haben wir die active Masse des Stoffes genannt.

Eigentlich verstehen wir unter der activen Masse nur die Menge des Stoffes innerhalb der Actionssphäre; unter

sonst gleichen Umständen kann aber die Actionssphäre durch die Volumeneinheit repräsentirt werden.

Die chemische Kraft, mit welcher zwei Stoffe A und B auf einander einwirken, ist gleich dem Producte ihrer activen Massen, multiplicirt mit den Affinitätscoefficienten (siehe »Études sur les affinités chimiques« S. [6] 21).

Unter den Affinitätscoefficienten wird ein Coefficient verstanden, der von der chemischen Natur der beiden Stoffe und von der Temperatur abhängt. Werden die activen Massen von A und B mit p und q bezeichnet, und bezeichnet k den Affinitätscoefficienten, so wird die zwischen A und B wirkende chemische Kraft durch kpq ausgedrückt; dieser Ausdruck repräsentirt demgemäss die Mengen von A und B, welche in der Zeiteinheit in A′ und B′ umgesetzt werden.

Wenn in einem chemischen Processe A und B in A′ und B′ umgesetzt werden, und umgekehrt A′ und B′ in A und B sich umsetzen lassen, so tritt Gleichgewicht ein, wenn die zwischen A und B wirkende chemische Kraft der zwischen A′ und B′ wirkenden chemischen Kraft gleich ist.

Bezeichnet man die activen Massen von A′ und B′ mit p′ und q′ und ihren Affinitätscoefficienten mit k′, so wird die chemische Kraft, welche zwischen A′ und B′ wirksam ist, durch k′p′q′ ausgedrückt. Dieser Ausdruck repräsentirt, wie oben, die Mengen von A′ und B′, welche in der Zeiteinheit in A und B umgesetzt werden.

[72] Die Bedingung des Gleichgewichts wird also durch die Gleichung:

$$kpq = k'p'q'$$

ausgesprochen.

Die oben ausgesprochenen Sätze umfassen in kürzester Darstellung das Gesetz der Massenwirkung und die Bedingung des Gleichgewichts unter der Voraussetzung, dass die secundären Kräfte ausser Betracht gelassen werden dürfen (siehe »Études« § 5).

In unserer oben citirten Arbeit haben wir das Gesetz der Massenwirkung verificirt und dazu, neben Anderem, besonders folgende zwei Klassen von chemischen Processen benutzt:

1. Die Wirkung kohlensaurer Alkalien auf schwefelsauren Baryt und die Wirkung schwefelsaurer Alkalien auf kohlensauren Baryt.

2. Die Aetherbildung, siehe *Berthelot* und *Saint Giles*, Ann. chim. phys. 1862.

Im Jahre 1869 veröffentlichte *J. Thomsen* in Kopenhagen (s. *Pogg.* Ann. Bd. **138**) thermochemische Untersuchungen über die Affinitätsverhältnisse zwischen Säuren und Basen in wässeriger Auflösung, und das Resultat dieser Untersuchungen bestätigt ebenfalls unser Gesetz der Massenwirkung.

Ebenso hat *W. Ostwald* in Dorpat 1876 die Affinitätsverhältnisse zwischen Säuren und Basen mit Hülfe der Volumveränderungen zu bestimmen versucht (s. Journ. f. pract. Chem. [2] **16**, 385) und dadurch eine weitere Bestätigung der *Thomsen*schen Resultate geliefert. Gleichzeitig hat *Ostwald* aus seinen Versuchen eine Eigenschaft des Affinitätscoefficienten abgeleitet, welche durch folgenden Satz ausgesprochen werden kann: Der Affinitätscoefficient ist das Product zweier Coefficienten, von denen der eine dem Stoffe A und der andere dem Stoffe B angehört.

Im Jahre 1877 hat *Horstmann* eine Theorie über die Verbrennung von Mischungen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff aufgestellt (Ann. Chem. Pharm. **190**). Diese Theorie ist aber in Wirklichkeit nichts anderes, als unser [**73**] Gesetz der Massenwirkung. Lässt man in obiger Gleichung p die Wasserstoffmenge, q die Kohlensäuremenge, p′ die Wasserdampfmenge und q′ die Kohlenoxydmenge vorstellen (alles nach Abschluss der Verbrennung), so findet *Horstmann* aus seinen Versuchen, dass das Verhältniss $k : k'$ von der Temperatur abhängig ist. In demselben Jahre (1877) hat ferner *van't Hoff* (Ber. Berl. chem. Ges. **10**) die Aetherbildung nach einer Formel berechnet, welche vollständig mit jener Gleichung übereinstimmt. Wie oben erwähnt, hatten wir diese Berechnung bereits in unserer 1867 veröffentlichten Arbeit ausgeführt.

Da in solcher Art das Gesetz über die Massenwirkungen für unauflösliche, auflösliche und gasförmige Stoffe zu gelten schien, so wird man zu der Annahme getrieben, dasselbe als ein allgemeines Gesetz zu betrachten, welches bei allen chemischen Processen Geltung hat. Im Nachfolgenden werden wir versuchen, diese Annahme noch näher zu begründen, theils dadurch, dass wir die physikalische Bedeutung dieses Gesetzes noch weiter entwickeln, theils dadurch, dass wir seine Anwendbarkeit auf eine Reihe verschiedenartiger chemischer Processe nachweisen.

Wie oben erwähnt, haben wir zum Studium der chemischen Affinität vorzugsweise uns an diejenigen chemischen Processe gehalten, in welchen die chemische Reaction gleichzeitig in zwei entgegengesetzten Richtungen vor sich gehen kann. Dergleichen Processe sind freilich bisher in der Chemie als vereinzelte Phänomene angesehen worden. Wir glauben indessen Grund zu haben, die Auffassung geltend zu machen, dass gerade diese Processe, in welchen gleichzeitig zwei entgegengesetzte Reactionen zum Vorschein kommen, als die eigentlichen oder vollkommenen chemischen Processe zu betrachten sind, und dass im Gegensatz dazu die Fälle, in welchen nur die eine Seite der Reaction zu Tage tritt, als unvollkommene chemische Processe anzusehen sind, welche sich jedoch ohne Schwierigkeit unter erstere einordnen lassen. Die verschiedenartigsten Umstände können Veranlassung dazu geben, dass ein chemischer Process sich als solch unvollkommener Process darstellen muss. [74] Die entgegengesetzte Reaction kann so schon dann nicht zur Erscheinung kommen, wenn einer oder mehrere der neu gebildeten Stoffe sich der chemischen Reaction entziehen, sei es nun dadurch, dass sie einfach aus dem Processe austreten, oder sei es dadurch, dass die neu gebildeten Stoffe zu anderweitigen chemischen Reactionen Veranlassung geben, in welchem Falle das entsteht, was man einen zusammengesetzten chemischen Process nennt.

Wenn z. B. Salzsäure auf Zink einwirkt, so erhält man Chlorzink, und der Wasserstoff entweicht in Gasform. Schliesst man aber die Flüssigkeit hermetisch in einem Gefässe ein und hindert dadurch den Wasserstoff am Entweichen, so kommt auch die entgegengesetzte Reaction zum Vorschein, in so fern nämlich die Wasserstoffentwickelung nach einiger Zeit aufhört. Hier bestehen nun alle vier Stoffe neben einander, und es ist somit Gleichgewicht eingetreten.[19])

Als Beispiel einer zusammengesetzten chemischen Reaction kann gelten das Verhalten der Flusssäure zur Kieselsäure und die Bildung von Kieselfluorwasserstoff aus Fluorkiesel und Wasser.

Die entgegengesetzte chemische Reaction kommt ferner nicht zur Erscheinung, wenn die Temperatur der gebildeten Stoffe einen Werth annimmt, der innerhalb gewisser Grenzen liegt. Dies tritt z. B. ein, wenn die entgegengesetzte Reaction aus einer Dissociation besteht, und die Temperatur unter die Dissociationsgrenze sinkt. So wird Wasserstoff mit Sauerstoff

unter Verbrennung Wasserdampf bilden, aber die Temperatur des letzteren sinkt (unter den gewöhnlichen Verhältnissen) rasch unter die Dissociationsgrenze. Ist dagegen die Temperatur hinreichend hoch, so wird die Dissociation des Wasserdampfes gleichzeitig vor sich gehen, und ein Gleichgewichtszustand sich etabliren.[20])

Die entgegengesetzte Reaction kommt endlich auch dann scheinbar nicht zu Stande, wenn die Affinitätscoefficienten solche Werthe annehmen, dass das Gleichgewicht schon durch die Gegenwart so kleiner Mengen der betreffenden Stoffe zu Wege gebracht wird, dass man dieselben durch gewöhnliche Reactionen häufig nicht nachweisen kann. Wenn man [75] beispielsweise salpetersauren Baryt mit einer äquivalenten Menge Schwefelsäure zusammenbringt, so wird die Reaction anscheinend vollständig vor sich gehen und man wird kaum die Gegenwart von freier Schwefelsäure und salpetersaurem Baryt nachweisen können. Wenn man dagegen statt Schwefelsäure Oxalsäure anwendet, wird nur ein Theil des Baryts gefällt werden, und alle vier Stoffe sind nachweisbar. Zwischen diesen beiden Fällen besteht aber nur ein quantitativer Unterschied, in so fern die Gleichgewichtsgleichungen die gleiche Form, die Coefficienten dagegen verschiedene Zahlwerthe haben.

§ 2.

Theorie der chemischen Massenwirkung, wenn die secundären Kräfte ausser Betracht gelassen werden.

Betrachtet man einen chemischen Process, der unter solchen Umständen vorgeht, dass zwei Stoffe A und B in zwei neue Stoffe A′ und B′ umgesetzt werden können, während gleichzeitig auch eine Umsetzung der beiden Stoffe A′ und B′ in die ursprünglichen A und B stattfinden kann, so reicht zur Erklärung der beiden Reactionen, welche hier vor sich gehen, die einfache Annahme von Attractionskräften, welche zwischen den Stoffen oder ihren Bestandtheilen auftreten, nicht aus, sondern man muss für diesen Zweck auch auf die Bewegung der Atome und Moleküle Rücksicht nehmen.

Der Gleichgewichtszustand, welcher bei derartigen chemischen Processen eintritt, ist ein Zustand des beweglichen Gleichgewichts, da gleichzeitig zwei entgegengesetzte chemische Reactionen statthaben, insofern nicht nur eine

Neubildung von A′ und B′, sondern auch eine Rückbildung in A und B vor sich gehen. Wenn in der Zeiteinheit gleichviel von jedem dieser beiden Paare gebildet wird, so ist Gleichgewicht vorhanden. Die chemische Reaction, durch welche A und B in A′ und B′ umgesetzt wird, wird ausgedrückt durch die Gleichung:

$$A + B = A' + B'.$$

[76] Besteht die Molekel A aus den Atomen oder Molekeln α und γ, so werden α und γ innerhalb der zusammengesetzten Molekel A ihre eigenthümlichen Bewegungen ausführen. In Folge dieser Sonderbewegungen werden α und γ bald einander sich nähern, bald von einander sich entfernen, und unter gewissen Umständen werden diese Bewegungen eine solche Ausdehnung erlangen, dass die Molekel A sich in ihre beiden Bestandtheile α und γ spaltet. In derselben Weise verhält es sich mit den beiden Bestandtheilen β und δ, aus welchen man sich die Molekel B zusammengesetzt denkt. Da nun aber auch von den zusammengesetzten Molekeln A und B jede wieder ihre Eigenbewegung hat, so wird von Zeit zu Zeit eine Molekel A mit einer Molekel B zusammentreffen. Geschieht nun aber dieses Zusammentreffen von A und B unter solchen Umständen, dass entweder sowohl α und γ, als auch β und δ ganz von einander getrennt sind, oder doch wenigstens der Abstand zwischen α und γ auf der einen, und β und δ auf der anderen Seite beinahe die Grenze der Actionssphäre erreicht hat, so werden die chemischen Attractionskräfte zwischen β und γ und zwischen α und δ nur bewirken können, dass die Bildung zweier neuer Molekeln A′ und B′ eintritt, wo $A' = \alpha + \delta$ und $B' = \beta + \gamma$ ist. In derselben Weise wird aber auch das Zusammentreffen von zwei Molekeln A′ und B′ zur Bildung der Molekeln A und B Veranlassung geben können, so oft bei demselben die Bestandtheile α und δ einerseits und β und γ andererseits entweder ganz von einander getrennt sind oder doch soweit von einander sich entfernt haben, dass die Attractionskräfte zwischen α und γ und zwischen β und δ in den Stand gesetzt werden, die Bildung der neuen Molekeln $A = \alpha + \gamma$ und $B = \beta + \delta$ zu bewirken.

Eine ähnliche Betrachtungsweise ist geltend zu machen, wenn statt der doppelten Substitution eine Addition vorliegt. Eine zusammengesetzte Molekel ABC kann unter gewissen Bedingungen sich in ihre drei Bestandtheile A und

B und C spalten, während gleichzeitig durch das Zusammentreffen der Molekeln A, B und C neue Molekeln von der Form ABC sich bilden können.

[77] Die Geschwindigkeit, mit welcher die Bildung der neuen Stoffe vor sich geht, lässt sich nun in folgender Weise bestimmen. Bezeichnet p und q die Anzahl der Molekeln von A und B in der Volumeneinheit, so wird die Häufigkeit des Zusammentreffens der Molekeln von A und B durch das Product pq repräsentirt. Wäre nun jede Begegnung der verschiedenartigen Molekeln gleich günstig für die Bildung neuer Stoffe, so würde die Geschwindigkeit, mit welcher der chemische Process fortschreitet, oder, mit anderen Worten, die Menge, welche in der Zeiteinheit sich umsetzt, gleich φpq gesetzt werden können, wo der Geschwindigkeitscoefficient φ von der Temperatur abhängig zu denken ist.

Diese Betrachtungsweise, die bereits aus der Dissociationstheorie der Gasarten bekannt ist, lässt sich nun aber in folgender Weise so erweitern, dass sie im Allgemeinen für alle Aggregatzustände anwendbar wird.

Unter den p Molekeln von A, welche sich in der Volumeneinheit vorfinden, wird im Allgemeinen bloss ein Bruchtheil a sich in dem Zustande befinden, dass sie beim Zusammentreffen mit Molekeln von B zu einer Umsetzung Veranlassung geben können. Ebenso werden unter den q Molekeln von B, welche die Volumeneinheit enthält, auch bloss ein Bruchtheil b in dem Zustande sich befinden, dass ihr Zusammentreffen mit A die Veranlassung zu einer Umsetzung wird. In der Volumeneinheit giebt es also ap Molekeln des Stoffes A und bq Molekeln des Stoffes B, welche bei ihrem gegenseitigen Zusammentreffen in neue Stoffe umgesetzt werden können. Folglich wird die Häufigkeit des Zusammentreffens umsetzbarer Molekeln durch das Product ap.bq dargestellt werden, und die Geschwindigkeit, mit welcher die Bildung der neuen Stoffe von Statten geht, ist somit auszudrücken durch:

$$\varphi apbq = kpq,$$

wenn man der Kürze wegen $\varphi ab = k$ setzt.

Diese Betrachtungsweise ist aber noch weiterer Ausdehnung fähig, so dass sie auf jede Reaction Anwendung finden kann, ganz abgesehen von der Anzahl der dabei in Betracht kommenden Stoffe. Wird z. B. die Bildung neuer [78] Verbindungen dadurch bedingt, dass drei verschiedene Stoffe A, B

und C zusammentreffen müssen, und wird die Anzahl der in der Volumeneinheit enthaltenen Molekeln dieser Stoffe beziehungsweise durch p, q und r dargestellt, und bezeichnen endlich a, b und c die den Stoffen eigenthümlichen Coefficienten, so ist der Ausdruck für die Geschwindigkeit:

$$\varphi \,.\, apbqcr = kpqr,$$

indem man wieder der Kürze wegen das Product der Coefficienten durch k ersetzt.

Hat man aber beispielsweise eine Additionsverbindung $\alpha A + \beta B + \gamma C$ vor sich, welche aus α Molekeln von A, β Molekeln von B und γ Molekeln von C besteht, so wird die Geschwindigkeit ausgedrückt durch:

$$\begin{aligned} \varphi \,.\, &apap \ldots . bqbq \ldots . crcr \ldots . \\ &= \varphi \,.\, a^{\alpha} p^{\alpha} b^{\beta} q^{\beta} c^{\gamma} r^{\gamma} \\ &= k p^{\alpha} q^{\beta} r^{\gamma}, \end{aligned}$$

wo k das Product aller Coefficienten bedeutet.[21])

Sowohl der Geschwindigkeitscoefficient, als auch die Coefficienten a, b, c, welche nach der Natur der Stoffe sich richten, müssen als von der Temperatur abhängig gedacht werden. Welcher Art indessen diese Abhängigkeit sein mag, kann allein durch Versuche ermittelt werden.

Ist aber die Geschwindigkeit, mit welcher die Bildung der neuen Stoffe vor sich geht, in solcher Weise bestimmt, so braucht man, um die Bedingungen für den Gleichgewichtszustand zu erhalten, nichts Weiteres zu thun, als die Geschwindigkeiten der beiden entgegengesetzten Reactionen einander gleich zu setzen.

Wünscht man die absolute Geschwindigkeit, mit welcher der chemische Process fortschreitet, kennen zu lernen, so ist leicht zu ersehen, dass diese der Differenz zwischen den Geschwindigkeiten gleich ist, mit welchen die beiden entgegengesetzten Reactionen vor sich gehen. Aus der absoluten Geschwindigkeit ergiebt sich die Zeit für das Fortschreiten des chemischen Processes. (Beispiele hierfür findet man in: Études sur les affinités chimiques, S. [55] 95 und [61] 105.)

[79] Obige Entwickelung ruht auf der Voraussetzung, dass die secundären Wirkungen nicht in Betracht genommen zu werden brauchen. Ein solches Absehen von doch thatsächlich vorhandenen Kräften scheint indessen bei sehr verdünnten Auflösungen statthaft zu sein. Ein charakteristisches

Kennzeichen derartiger Lösungen bietet uns die Thermochemie darin, dass ein weiterer Zusatz von Wasser keine merkbare Wärmeentwickelung hervorruft. Wir wollen nun zur Betrachtung verschiedener Systeme chemischer Reactionen übergehen und die Theorie der Massenwirkungen auf dieselben anwenden.

§ 3.

System aus vier auflöslichen Stoffen bestehend.

Wir wollen eine Auflösung betrachten, in welcher vier auflösliche Stoffe A, A_1, B und B_1 enthalten sind, und dabei annehmen, dass das eine Paar A und B_1 in das andere Paar A_1 und B sich umsetzen lässt nach der Gleichung:

$$A + B_1 = A_1 + B.$$

Als weitere Voraussetzung möge gelten, dass die Paare A und A_1, B und B_1, A und B, sowie auch A_1 und B_1 keine Veranlassung zu irgend welcher chemischen Reaction bieten dürfen.

Bezeichnet man die im Gleichgewichtszustande vorhandenen Mengen der einzelnen Stoffe mit p, p_1, q und q_1, indem man sich im Interesse der Einfachheit diese Mengen in Aequivalenteinheiten ausgedrückt denkt, und stellt V das Volumen der ganzen Auflösung vor, so werden:

die activen Massen durch $\frac{p}{V}$, $\frac{p_1}{V}$, $\frac{q}{V}$ und $\frac{q_1}{V}$,

die Geschwindigkeit, mit welcher die Bildung von A_1 und B vor sich geht, durch $\varphi \cdot a\frac{p}{V} \cdot b_1\frac{q_1}{V}$,

und die Geschwindigkeit, mit welcher die Bildung von A und B_1 vor sich geht, durch $\varphi \frac{a_1 p_1}{V} \cdot \frac{bq}{V}$

dargestellt werden, wobei angenommen ist, dass der Geschwindigkeitscoefficient φ für beide Reactionen gleichen [80] Werth hat. Die Bedingung des Gleichgewichts lässt sich dann so schreiben:

$$\varphi \frac{ap}{V} \frac{b_1 q_1}{V} = \varphi \frac{a_1 p_1}{V} \frac{bq}{V}, \tag{1}$$

oder

$$\frac{a}{b} \cdot \frac{p}{q} = \frac{a_1}{b_1} \cdot \frac{p_1}{q_1}. \tag{2}$$

Wird hier $\frac{a}{b} = k$ und $\frac{a_1}{b_1} = k_1$ gesetzt, so erhält man:

$$k \frac{p}{q} = k_1 \frac{p_1}{q_1}. \tag{3}$$

Geht man nun davon aus, dass die ursprünglichen Mengen P, P_1, Q und Q_1 betragen haben, und dass der Gleichgewichtszustand eingetreten ist, nachdem von den Stoffen A und B_1 eine Menge ξ umgesetzt war, so ist:

$$p = P - \xi, \qquad p_1 = P_1 + \xi,$$
$$q = Q + \xi, \text{ und } q_1 = Q_1 - \xi.$$

Werden diese Werthe in die Gleichung (3) eingesetzt, so bekommt man eine Gleichung, die in Bezug auf ξ vom zweiten Grade ist; und wird diese aufgelöst, indem man der Kürze wegen

$$\frac{k}{k_1} = x$$

setzt, so erhält man:

$$\xi = \frac{x(P + Q_1) + P_1 + Q}{2(x-1)} \mp \sqrt{\left\{\frac{x(P + Q_1) + P_1 + Q}{2(x-1)}\right\}^2 + \frac{P_1 Q - x P Q_1}{x - 1}}. \tag{4}$$

Hier gilt das obere Zeichen, wenn $x > 1$, und das untere Zeichen, wenn $x < 1$. Der Werth von ξ in dieser Gleichung wird positiv, wenn $x \frac{P}{Q} > \frac{P_1}{Q_1}$.

Dagegen wird ξ negativ, was so viel sagen will, als dass von den Stoffen A_1 und B die Menge ξ in A und B_1 umgesetzt wird, wenn $x \frac{P}{Q} < \frac{P_1}{Q_1}$.

Will man das Fortschreiten der Reaction mit der Zeit studiren, so wird man die absolute Geschwindigkeit einführen müssen. Bezeichnet x die Menge von A und B_1, welche in [81] der Zeit t in A_1 und B umgesetzt wurde, so wird in der

unendlich kurzen Zeit dt eine Menge dx umgesetzt werden, und die Geschwindigkeit ist somit $\frac{dx}{dt}$. Zur Zeit t sind aber die activen Mengen $\frac{P-x}{V}$, $\frac{P_1+x}{V}$, $\frac{Q+x}{V}$ und $\frac{Q_1-x}{V}$, und da nun die absolute Geschwindigkeit der Differenz zwischen den Geschwindigkeiten der beiden entgegengesetzten Reactionen entspricht, so erhält man:

$$(5)\quad \frac{dx}{dt} = \varphi\left\{a\frac{P-x}{V}\cdot b_1\frac{Q_1-x}{V} - a_1\frac{P_1+x}{V}\cdot b\frac{Q+x}{V}\right\}$$

$$= \varphi\frac{a_1 b}{V^2}\left\{\frac{k}{k_1}(P-x)(Q_1-x) - (P_1+x)(Q+x)\right\}.$$

Setzt man in dieser Gleichung $x = \xi$, so wird die Geschwindigkeit der Null gleich, und man erhält wieder die Gleichung (1).

Setzt man der Kürze wegen:

$$(6)\quad h = \frac{x(P+Q_1)+P_1+Q}{x-1} - \xi,$$

so kann die Gleichung (5) nach den nothwendigen Reductionen auf folgende Form gebracht werden:

$$(7)\quad \frac{dx}{dt} = \varphi\frac{a_1 b}{V^2}(x-1)(\xi-x)(h-x).$$

Aus dieser Gleichung ergiebt sich durch Integration:

$$(8)\quad \log\text{nat}\left(\frac{\xi}{\xi-x}\cdot\frac{h-x}{h}\right) = \varphi\frac{a_1 b}{V^2}(x-1)(h-\xi)\cdot t.$$

Aus dieser Gleichung scheint zu folgen, dass x erst nach unendlich langer Zeit den Grenzwerth ξ erreicht, der dem Gleichgewichtszustande entspricht. Die in der Gleichung (8) enthaltene Function ist indessen von solcher Beschaffenheit, dass der Unterschied zwischen ξ und x bereits nach verhältnissmässig kurzer Zeit so klein wird, dass er für den Beobachter verschwindet. Ein analoges Beispiel liefert uns die Hydraulik in dem Falle, wo man Wasser aus einem Gefässe ausströmen lässt. Die Geschwindigkeit beginnt hier mit Null und nähert sich schnell einem Grenzwerthe, der [82] mathematisch gesprochen, erst nach unendlich langer Zeit eintreten

sollte, während in der Praxis dieser Grenzwerth schon wenige Augenblicke nach Eröffnung der Mündung als erreicht angesehen werden darf.

Erstes Beispiel.

A = Essigsäure. A_1 = Aether.
B = Wasser. B_1 = Alkohol.

Versuche über die Aetherbildung sind, wie oben erwähnt, von *Berthelot* und *St. Giles* angestellt. Aus diesen Versuchen ergiebt sich das Verhältniss:

$$\frac{k}{k_1} = 4.$$

Im Gleichgewichtszustande hat man also:

$$4\,\frac{\text{Menge der Essigsäure}}{\text{Menge des Wassers}} = \frac{\text{Menge des Aethers}}{\text{Menge des Alkohols}},$$

wenn die Mengen dieser vier Stoffe in Aequivalenten ausgedrückt sind.

Mit Hülfe der Gleichung (4) sind in nachfolgender Tabelle die Mengen von Essigsäure und Alkohol, welche in Aether und Wasser umgesetzt worden sind, berechnet, und mit den Resultaten der Beobachtungen zusammengestellt. Dabei ist jedoch zu bemerken, dass eine vollständige Berechnung sämmtlicher Versuche darauf hindeutet, dass die secundären Wirkungen in diesem Process eine nicht unbedeutende Rolle spielen. Dies schreibt sich besonders daher, dass Aether und Wasser sich nur mit Schwierigkeit zu einer homogenen Lösung vereinigen lassen.[22])

Ursprüngliche Mengen von				Umgesetze Mengen von Essigsäure	
Essigsäure P	Alkohol Q_1	Aether P_1	Wasser Q	beobachtet ξ	berechnet ξ
1	1	0	0	0,665	0,667
1	2	0	0	0,828	0,845
1	4	0	0	0,902	0,930
2	1	0	0	0,858	0,845
1	1	1,6	0	0,521	0,492
1	1	0	3	0,407	0,409
1	1	0	23	0,116	0,131
1	2	0	98	0,073	0,073

[83] Um die Anwendung der Gleichung (8) zu erläutern, haben wir eine Reihe Versuche berechnet, welche das Fortschreiten der Reaction nachweisen, wenn 1 Molekel Essigsäure und 1 Molekel Alkohol unter gewöhnlicher Temperatur auf einander einwirken. Aus der Gleichung (6) finden wir $h = 2$, wenn $\xi = \frac{2}{3}$ ist, und die Gleichung (8) nimmt dann folgende Gestalt an:

$$\log\left(\frac{2-x}{2-3x}\right) = \psi t,$$

wenn die Zeit in Tagen ausgedrückt wird, und ψ das Product aus den verschiedenen Coefficienten mit Einschluss des Moduls der briggischen Logarithmen vorstellt. Aus den Versuchen ergiebt sich: $\psi = 0{,}0025$.

1 Mol. Essigsäure + 1 Mol. Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur.

Tage	x beobachtet	x berechnet
10	0,087	0,054
19	0,121	0,098
41	0,200	0,190
64	0,250	0,267
103	0,345	0,365
137	0,421	0,429
167	0,474	0,472
190	0,496	0,499

Zweites Beispiel.

A = Eisenchlorid. A_1 = Eisenoxyd.
B = Salzsäure. B_1 = Wasser.

Die Versuche sind von *G. Wiedemann* ausgeführt. (S. Ueber die Dissociation der gelösten Eisenoxydsalze. *Pogg.* Ann. Bd. 5. 1878.)

Bezeichnet f den Eisengehalt in 10 cc der angewendeten Auflösung, so ist die in derselben enthaltene Eisenchloridmenge gleich αf, wenn $\alpha = \frac{325}{112}$,[23]) wobei aber vorausgesetzt wird, dass die Lösung neutral ist. Bezeichnet x den [84] Theil

des Eisens, der in colloidisch aufgelöstes Eisenoxyd übergeht, so kann man für den Gleichgewichtszustand setzen:

$$\begin{aligned} &\text{Menge des Eisenchlorids} && p = \alpha f(1-x), \\ &\text{Menge des Eisenoxyds} && p_1 = \alpha f x, \\ &\text{Menge der Salzsäure} && q = \alpha f x. \end{aligned}$$

Um die Wassermenge zu bestimmen, muss man das specifische Gewicht der Auflösung kennen. Bezeichnet man dieses mit s, so ist in 10 cc der Auflösung die Wassermenge $10 \cdot s - \alpha f$ enthalten, und um diese im Aequivalenzverhältniss zum Eisenchlorid auszudrücken, ist dieselbe mit $\frac{325}{54} = \beta$ [24]) zu multipliciren. Wird ausserdem angenommen, dass die umgesetzte Eisenchloridmenge im Verhältniss zur Wassermenge nur klein ist, so kann die Wassermenge während der Reaction als constant betrachtet werden, und man darf setzen:

$$\text{Menge des Wassers } q_1 = \beta(10\,s - \alpha f).$$

Werden nun diese Werthe in die Gleichgewichtsgleichung (3) eingesetzt, so erhält man:[25])

$$k\frac{\alpha f(1-x)}{\alpha f x} = k_1 \frac{\alpha f x}{\beta(10\,s - \alpha f)}.$$

Setzt man hier, um abzukürzen, die relative Wassermenge gleich M, so ist:

$$M = \beta\frac{(10\,s - \alpha f)}{\alpha f}$$

und die Gleichung lässt sich schreiben:

$$x \cdot x = \frac{k}{k_1} \cdot M(1-x).$$

Bei den Versuchen sind indessen die Auflösungen nicht neutral, sondern basisch gewesen. Bezeichnet darum ε die fehlende Menge von Salzsäure, so wird man die Salzsäuremenge in der letzten Gleichung durch $x - \varepsilon$ (statt x) auszudrücken haben, und erhält dann:

$$x(x-\varepsilon) = \frac{k}{k_1} M(1-x),$$

woraus man findet:

$$x = \tfrac{1}{2}\left(\varepsilon - \frac{k}{k_1} M\right) + \sqrt{\frac{k}{k_1} M + \tfrac{1}{4}\left(\varepsilon - \frac{k}{k_1} M\right)^2}.$$

[85] Da mit Wahrscheinlichkeit anzunehmen ist, dass das Eisenchlorid 12 Mol. Wasser gebunden enthält, so darf M nicht die ganze Wassermenge bezeichnen, sondern die Wassermenge vermindert um diese vom Eisenchlorid gebundene Wasserquantität. In Anbetracht dessen, dass die Eisenchloridmenge sich nur unbedeutend ändert, kann man dem zufolge setzen:

$$M = \beta \frac{10s - \alpha f}{\alpha f} - 4.\ ^{26})$$

Aus den Versuchen findet man:

$$\frac{k}{k_1} = 0{,}000064.$$

$\varepsilon = 0{,}007$				$\varepsilon = 0{,}031$			
f	M	beob. x	berechn. x	f	M	beob. x	berechn. x
1,61	7,4	0,014	0,025	1,49	8,6	0,032	0,043
1,21	11,6	0,012	0,030	1,12	13,4	0,043	0,048
0,81	20	0,025	0,039	0,75	23	0,056	0,056
0,404	46,4	0,032	0,057	0,375	50	0,083	0,072
0,202	98	0,036	0,079	0,184	107	0,097	0,096
0,138	146	0,092	0,095	0,129	152	0,117	0,110
0,071	291	0,112	0,130	0,062	327	0,141	0,150

Drittes Beispiel.

A = Salpetersäure. A_1 = Schwefelsäure.
B = Salpetersaures Natron. B_1 = Schwefelsaures Natron.

Versuche über die Theilung einer Base zwischen zwei Säuren sind, wie anfangs erwähnt, von *J. Thomsen* angestellt worden. Diese Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass man einem Aequivalent schwefelsauren Natrons verschiedene Mengen Salpetersäure zusetzte und die dabei eingetretene Wärmeabsorption mass. Durch zahlreiche Versuche über die Wärmeerscheinungen, welche bei der Mischung oben genannter Säuren und Salze in den verschiedensten Verhältnissen beobachtet werden, war man in den Stand gesetzt, berechnen zu

können, ein wie grosser Theil des schwefelsauren Natrons in salpetersaures Natron und freie Schwefelsäure umgesetzt war. Da diese Berechnung indessen etwas [86] weitläufig ausfällt, ist es bequemer, die Wärmeabsorption zu berechnen, welche eintreten würde, wenn bestimmte Mengen schwefelsaures Natron in salpetersaures Natron umgesetzt worden wären, und mit diesen berechneten Werthen die beoachtete Wärmeabsorption zu vergleichen. Die von *Thomsen* in solcher Weise ermittelten Zahlen haben wir in der unten stehenden Tabelle zusammengestellt, und es gewähren dieselben einen klaren Beweis für die Uebereinstimmung der Theorie mit den Versuchen. Bezüglich der Berechnung der Wärmeabsorption verweisen wir übrigens auf *Thomsen*'s oben citirte Abhandlung.

Aus den Versuchen findet man das Verhältniss

$$\frac{k}{k_1} = 4,$$

weshalb man für den Gleichgewichtszustand

$$4\,\frac{\text{Menge der Salpetersäure}}{\text{Menge d. salpeters. Natrons}} = \frac{\text{Menge der Schwefelsäure}}{\text{Menge d. schwefels. Natrons}}$$

annehmen muss.

In nachfolgender Tabelle ist $P_1 = 0$, $Q = 0$, $Q_1 = 1$, und der Werth von ξ nach der Gleichung (4) berechnet.

P Aequivalente Salpetersäure + 1 Aequivalent schwefelsaures Natron.

P	ξ	Wärmeabsorption beobacht.	berechnet
$\frac{1}{8}$	0,121	452	462
$\frac{1}{4}$	0,232	808	828
$\frac{1}{2}$	0,423	1292	1331
1	0,667	1752	1773
2	0,845	2024	1974
3	0,903	2050	2019

Betrachten wir die Gleichung:

$$k\frac{p}{q} = k_1\frac{p_1}{q_1},$$

so ist ersichtlich, dass man aus den Versuchen allein das Verhältniss $k_1 : k$ bestimmen kann. Unternimmt man Versuche mit einem neuen System von Stoffen A, B, A_2 und [87] B_2, so kann man das neue Verhältniss $k_2 : k$ feststellen, und in dieser Weise mit weiteren Systemen von Stoffen verfahren. Setzt man nun $k = 1$, so erhält man die relativen Werthe von k_1, k_2 u. s. w. in Bezug auf das Paar AB. Vereinigt man alle diese relativen Werthe in einer Tabelle, so kann man mit Hülfe dieser Tabelle alle Systeme berechnen, welche zwei beliebige, in der Tabelle vorkommende Paare von Stoffen enthalten.

Will man z. B. den Gleichgewichtszustand des Systems A_1, A_2, B_1, B_2 berechnen, so hat man die Gleichung:

$$k_1 \frac{p_1}{q_1} = k_2 \frac{p_2}{q_2},$$

wo die Werthe von k_1 und k_2 aus der Tabelle zu entnehmen sind.

Mit Hülfe der *Thomsen*'schen Versuche lassen sich folgende drei Tabellen aufstellen:

Relative Werthe von k.

Tab. I.

Name	A Aequivalent	B	k
Salzsäure	HCl	$NaCl$	1
Salpetersäure	HNO_3	$NaNO_3$	1
Schwefelsäure	$\frac{1}{2}(H_2SO_4)$	$\frac{1}{2}(Na_2SO_4)$	0,25
Oxalsäure	$\frac{1}{2}(H_2C_2O_4)$	$\frac{1}{2}(Na_2C_2O_4)$	0,0676
Phosphorsäure	H_3PO_4	NaH_2PO_4	0,0625
Weinsäure	$\frac{1}{2}(C_4H_6O_6)$	$\frac{1}{2}(C_4H_4Na_2O_6)$	0,0025
Citronensäure	$\frac{1}{3}(C_6H_8O_7)$	$\frac{1}{3}(C_6H_5Na_3O_7)$	0,0025
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	$C_2H_3NaO_2$	0,0009
Borsäure	$HBoO_2$	$NaBoO_2$	0,0001

Tab. II.

A	B	k
Salzsäure	Chlormetall	1
Schwefelsäure	Schwefelsaures Salz	0,25

Das Metall kann sein: Kalium, Natrium, Ammonium.

[88] Tab. III.

A	B	k
Salzsäure	Chlormetall	1
Schwefelsäure	Schwefelsaures Salz	0,5

Das Metall kann sein: Mg, Mn, Fe, Zn, Co, Ni, Cu.

Bezeichnet R″ eins der Metalle, die der Tabelle II angehören, und R‴ eins der Metalle, die der Tab. III angehören, und setzt man:

$$A = HCl, \quad A_1 = ClR'' \quad A_2 = ClR''',$$
$$B = \tfrac{1}{2}(SO_4H_2), \quad B_1 = \tfrac{1}{2}(SO_4R''_2), \quad B_2 = \tfrac{1}{2}(SO_4R'''_2),$$

so erhält man folgende Gleichgewichtsgleichungen, in welchen p, q, p_1, q_1, p_2 und q_2 die respectiven Massen ausdrücken:

$$1 \cdot \frac{p}{p_1} = \frac{1}{4} \cdot \frac{q}{q_1}$$

und

$$1 \cdot \frac{p}{p_2} = \frac{1}{2} \cdot \frac{q}{q_2}.$$

Durch Division ergiebt sich dann:

$$\frac{p_1}{p_2} = 2\,\frac{q_1}{q_2} \quad \text{oder} \quad \frac{p_1}{q_1} = 2\,\frac{p_2}{q_2}.$$

Hiernach ist folgende Tafel construirt, die für Chlormetalle und schwefelsaure Salze gilt.

Tab. IV.

A	B	k
ClR″	$\frac{1}{2}(SO_4R''_2)$	1
ClR‴	$\frac{1}{2}(SO_4R'''_2)$	2

§ 4.

System, aus zwei auflöslichen und zwei unauflöslichen Stoffen bestehend.

In dem Falle, wo ein Stoff in unauflöslicher Form in einer Flüssigkeit zugegen ist, kann man nicht annehmen, dass seine

active Masse oder die Anzahl der Molekeln, welche an der Reaction Theil nehmen, in demselben Verhältniss zunimmt, wie die anwesende Menge desselben. Man [89] kann deshalb die active Masse eines unauflöslichen Stoffes nicht durch Vergleich mit den activen Massen eines auflöslichen Stoffes bestimmen. Wendet man unauflösliche Stoffe an, so muss man die Versuche so einrichten, dass die Masse der unauflöslichen Stoffe unter der ganzen Versuchsreihe constant verbleibt. Dies zu bewerkstelligen bietet indessen keine Schwierigkeit dar, da man einfach nur die unauflöslichen Stoffe in solcher Quantität anzuwenden braucht, dass eine hinreichende Menge von jedem der unauflöslichen Stoffe während der ganzen Reaction zugegen ist, und ausserdem dafür sorgt, dass das Totalvolumen der Auflösung bei allen Versuchen dasselbe ist. Durch direct zu diesem Zwecke angestellte Versuche haben wir constatirt, dass eine Vermehrung der absoluten Menge eines unauflöslichen Stoffes nicht in irgend merkbarem Grade die active Masse desselben vermehrt. Beispielsweise mag angeführt werden, dass 1 g und 2 g eines unauflöslichen Stoffes in 100 cc einer Auflösung dasselbe Resultat lieferten.

Geht man von der Voraussetzung aus, dass die unauflöslichen Stoffe mit constanten Massen auftreten, so kann man diese Massen in den Gleichungen als unbekannte constante Grössen einführen, und dieselben aus den Versuchen, entweder für sich allein oder in Verbindung mit anderen unbekannten constanten Werthen bestimmen.[27])

Wir wollen dieselben Bezeichnungen, wie in § 3, benutzen und ein System von vier Stoffen betrachten, deren Reaction durch folgende Gleichung dargestellt wird:

$$A + B_1 = A_1 + B.$$

Die Gleichgewichtsbedingungen lassen sich nach Gleichung (3) so schreiben:

$$k\frac{p}{q} = k_1\frac{p_1}{q_1}.$$

Nehmen wir nun an, dass die Stoffe A und B unauflöslich sind, und dass ihre Massen p und q demgemäss constant bleiben, so können wir setzen:

$$\frac{p}{q} = c;$$

und erhalten:

(9) [90] $$k_1 \frac{p_1}{q_1} = ck.$$

Setzen wir zur Abkürzung:

$$\frac{ck}{k_1} = c_1,$$

so ist:

(10) $$\frac{p_1}{q_1} = c_1,$$

d. h. das Verhältniss zwischen den Mengen der beiden auflöslichen Stoffe ist im Gleichgewichtszustand immer dasselbe.

Nehmen wir an, dass die unauflöslichen Stoffe gleich grosse active Massen haben, was in manchen Fällen zutrifft, so ist das Verhältniss c_1 gleich $\frac{k}{k_1}$.

Sind die ursprünglichen Mengen der auflöslichen Stoffe P_1 und Q_1, und nehmen wir an, dass von A_1 die Menge ξ in B_1 umgesetzt wird, so ist:

$$p_1 = P_1 - \xi \quad \text{und} \quad q_1 = Q_1 + \xi,$$

und diese Werthe geben, in die Gleichung (10) eingesetzt, eine Gleichung, aus welcher man findet:

(11) $$\xi = \frac{P_1 - c_1 Q_1}{1 + c_1}.$$

Das Fortschreiten der Reaction mit der Zeit kann man in ähnlicher Weise, wie oben in § 3, berechnen.

Ist nach der Zeit t eine Menge x des Stoffes A_1 in B_1 umgesetzt, so ist die Geschwindigkeit der Reaction zwischen A_1 und B ausgedrückt durch:

$$\varphi a_1 \cdot \frac{P_1 - x}{V} \cdot b \cdot \frac{q}{V}$$

und die Geschwindigkeit der Reaction zwischen A und B_1 durch:

$$\varphi a \frac{p}{V} \cdot b_1 \frac{Q_1 + x}{V}.$$

Die absolute Geschwindigkeit entspricht der Differenz dieser beiden Ausdrücke, und es ist somit:

$$\frac{dx}{dt} = \varphi \frac{a_1 b q}{V^2} \Big\{ P_1 - x - c_1 (Q_1 + x) \Big\}.$$

[91] Führt man in diese Gleichung den Werth von ξ ein, so erhält man:

$$\frac{dx}{dt} = \varphi \frac{a_1 b q (1 + c_1)}{V^2} (\xi - x) \tag{12}$$

und aus dieser Gleichung findet man durch Integration:

$$\log \text{nat} \left(\frac{\xi}{\xi - x} \right) = \varphi \frac{a_1 b q (1 + c_1)}{V^2} \cdot t. \tag{13}$$

Ueber diese Function gelten dieselben Bemerkungen, die schon in Anlass der Gleichung (8) gemacht wurden.

Erstes Beispiel.

A = Schwefelsaurer Baryt, B = Kohlensaurer Baryt,
A_1 = Schwefelsaures Kali, B_1 = Kohlensaures Kali.

Unsere Versuche über die Einwirkung der Alkalisalze auf die Barytsalze findet man beschrieben in: Études sur les affinités chimiques S. 11.

Aus den Versuchen ergiebt sich:

$$c_1 = \tfrac{1}{4},$$

und also kann man für den Zustand des Gleichgewichts schreiben:

$$\frac{\text{Menge des schwefelsauren Kali}}{\text{Menge des kohlensauren Kali}} = \tfrac{1}{4}$$

oder mit anderen Worten: Die ganze Kalimenge vertheilt sich so, dass $\frac{4}{5}$ derselben als kohlensaures Kali und $\frac{1}{5}$ als schwefelsaures Kali auftreten.

Mit Hülfe dieser Regel kann man leicht berechnen, wie viel von dem einen Salz sich in das andere umsetzt. Benutzt man die Gleichung (11), so ist zu bemerken, dass der positive Werth von ξ die Bedeutung hat, dass von dem ursprünglichen schwefelsauren Kali die Menge ξ in kohlensaures Kali umgesetzt worden ist; wird ξ dagegen negativ, so besagt dies, dass von dem ursprünglichen kohlensauren Kali die Menge ξ in schwefelsaures Kali übergeführt ist.

[92]

Ursprüngliche Menge von schwefelsaurem Kali P_1	Ursprüngliche Menge von kohlensaurem Kali Q_1	Verwandelte Menge ξ beobachtet	Verwandelte Menge ξ berechnet
0	3,5	0,719	0,700
0	2,5	0,500	0,500
0	2	0,395	0,400
0	1	0,176	0,200
0,25	2	0,200	0,200
0,25	2,5	0,300	0,300
0,25	3	0,408	0,400
0,25	3,8	0,593	0,560
0,50	2	Spur	0,000

Zweites Beispiel.

A = Schwefelsaurer Baryt, B = Kohlensaurer Baryt,
A_1 = Schwefelsaures Natron, B_1 = Kohlensaures Natron.

Aus den Versuchen findet man:

$$c_1 = \tfrac{1}{5},$$

und kann demgemäss für den Gleichgewichtszustand schreiben:

$$\frac{\text{Menge des schwefelsauren Natrons}}{\text{Menge des kohlensauren Natrons}} = \tfrac{1}{5},$$

woraus sich ergiebt, dass die ganze Natronmasse sich so vertheilt, dass im Gleichgewichtszustande $\frac{1}{6}$ schwefelsaures Natron und $\frac{5}{6}$ kohlensaures Natron vorhanden sind.

Ursprüngliche Menge von schwefels. Natron P_1	Ursprüngliche Menge von kohlens. Natron Q_1	Umgewandelt beobachtet ξ	Umgewandelt berechnet ξ
0	5	0,837	0,833
0	3,5	0,605	0,583
0	2	0,337	0,333
0	1	0,157	0,167
0,2956	3	0,234	0,254
0,2956	3,86	0,438	0,397
0,2956	4,10	0,440	0,437
0,2956	4,73	0,558	0,543

[93] Wenn wir folgende Bezeichnungen einführen:

A = Schwefelsaurer Baryt, B = Kohlensaurer Baryt,
A_1 = Schwefelsaures Kali B_1 = Kohlensaures Kali,
A_2 = Schwefelsaures Natron, B_2 = Kohlensaures Natron,

so haben wir:

$$c_1 = c\frac{k}{k_1} = \tfrac{1}{4},$$

$$c_2 = c\frac{k}{k_2} = \tfrac{1}{5}.$$

Hieraus folgt durch Division:

$$\frac{k_1}{k_2} = \tfrac{5}{4},$$

was wieder nach § 3 als Gleichgewichtsbedingung ergiebt:

$$\frac{\text{Schwefelsaures Kali}}{\text{Kohlensaures Kali}} = \tfrac{5}{4}\,\frac{\text{Schwefelsaures Natron}}{\text{Kohlensaures Natron}}.$$

Auf diesem indirecten Wege haben wir also das Verhältniss zwischen den Affinitätscoefficienten dieser vier auflöslichen Stoffe gefunden und sehen uns dadurch in den Stand gesetzt, die Umsetzung zu berechnen, welche stattfindet, wenn schwefelsaures Kali und kohlensaures Natron in beliebigem Verhältniss gemischt werden. Wir haben den Versuch gemacht, dieses Resultat dadurch zu verificiren, dass wir die beim Zusammenbringen der genannten Salze eintretenden Volumveränderungen bestimmten. Die statthabenden Veränderungen des Volumens waren indessen so unbedeutend, dass ihre Werthe derselben Ordnung angehörten, wie die Observationsfehler, und folglich ein gesichertes Resultat auf diesem Wege nicht zu erreichen war.

§ 5.

System, aus drei auflöslichen und einem unauflöslichen Stoffe bestehend.

Benutzen wir wieder dieselbe Bezeichnung, wie in § 3, so wird die Gleichgewichtsbestimmung für ein System aus vier Stoffen ausgedrückt durch:

$$k\frac{p}{q} = k_1\frac{p_1}{q_1}.$$

Nehmen wir nun an, der Stoff B_1 sei unlöslich, so [94] werden wir seine Masse q_1 als constant anzusehen haben, und erhalten, nachdem wir zur Abkürzung

$$c = \frac{k}{k_1} q_1$$

gesetzt haben, für den Gleichgewichtszustand die Gleichung:

$$c\frac{p}{q} = p_1. \tag{14}$$

Nehmen wir ferner an, dass von den Stoffen A_1 und B die Menge ξ in A und B_1 umgesetzt ist, so wird:

$$p = P + \xi, \quad q = Q - \xi, \quad p_1 = P_1 - \xi.$$

Setzt man diese Werthe in (14) ein und bestimmt ξ, so wird schliesslich:

$$\xi = \tfrac{1}{2}(P_1 + Q + c) - \sqrt{\tfrac{1}{4}(P_1 + Q + c)^2 + cP - P_1 Q}. \tag{15}$$

Beispiel.

A = Salzsäure, A_1 = Chlorcalcium,
B = Oxalsäure, B_1 = Oxalsaurer Kalk.

Versuche hierüber sind zuerst von *Ostwald* ausgeführt und in seiner oben citirten Arbeit beschrieben worden. Da indessen *Ostwald*'s Versuchsreihe zu anderen Zwecken angestellt wurde, bietet dieselbe kein Material zur Verificirung der Gleichung (15). Die unten folgende Versuchsreihe ist von Herrn *S. Wleugel*, erstem Amanuensis am chemischen Laboratorium der Universität in Christiania, ausgeführt. Dieselben schliessen sich an einen der *Ostwald*'schen Versuche an. Die Versuche wurden bei gewöhnlicher Temperatur in der Weise ausgeführt, dass bei jedem Versuch 50 cc einer Chlorcalciumauflösung, welche 0,563 g Kalk enthielt, in Anwendung kam, und man dieser die Oxalsäurelösung in verschiedenen Mengen zusetzte. Das Gesammtvolum der Mischung war in allen Versuchen 1100 cc. Nachdem die Mischung drei Tage ruhig gestanden hatte, wurde die Menge des gefällten oxalsauren Kalkes bestimmt.

[95] 1 Mol. Chlorcalcium + Q Mol. Oxalsäure.

$c = 0{,}0215$, $P_1 = 1$, $P = 0$.

Oxalsäure Q	Gefällter oxalsaurer Kalk beobachtet ξ	berechnet ξ
0,398	0,385	0,385
0,596	0,569	0,568
0,795	0,744	0,736
0,994	0,873	0,863
1,491	0,957	0,961
1,988	0,973	0,979
1,000	0,863	0,864

Der letzte Versuch in dieser Reihe ist von *Ostwald* ausgeführt.

Wie oben bemerkt, ist das Totalvolumen der Auflösung in allen Versuchen dasselbe geblieben. Stellt man eine Reihe von Versuchen mit einem anderen Totalvolumen an, so wird man einen anderen Werth für c erhalten, da man dem unauflöslichen Stoffe eine andere Masse wird beilegen müssen, wenn das Totalvolumen der Auflösung sich verändert.[27])

§ 6.

System, aus einer willkürlichen Anzahl auflöslicher Stoffe bestehend.

Wenn mehrere chemische Reactionen gleichzeitig neben einander in ein und derselben Auflösung vor sich gehen, so werden wir den Satz aufstellen dürfen, dass die Geschwindigkeit jeder einzelnen chemischen Reaction von den übrigen Reactionen unabhängig ist.

Dieser Satz ist eine einfache Folgerung aus den Grundsätzen der Mechanik über die gegenseitige Unabhängigkeit der Kräfte und Bewegungen.

Wir betrachten ein System aus $(n + 1)$ Paaren:

$$AB \quad A_1B_1 \quad A_2B_2 \ldots A_nB_n,$$

und setzen voraus, dass eine gegenseitige Umsetzung zwischen sämmtlichen Stoffen stattfinden kann nach folgenden Gleichungen:

[96] $A+B_1=A_1+B \quad A_1+B_2=A_2+B_1 \quad A_2+B_3=A_3+B_2$ etc.
$A+B_2=A_2+B \quad A_1+B_3=A_3+B_1 \ldots\ldots\ldots$
$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots A_2+B_n=A_n+B_2$
$A+B_n=A_n+B \quad A_1+B_n=A_n+B_1$.

Bezeichnen wir die zugegen seienden Massen der Stoffe im Gleichgewichtszustande mit

$$p\,q \quad p_1 q_1 \quad p_2 q_2 \ldots p_n q_n,$$

so werden die Gleichgewichtsbedingungen sich so schreiben lassen:

$$(16) \qquad k\frac{p}{q} = k_1\frac{p_1}{q_1} = k_2\frac{p_2}{q_2} = \ldots k_n\frac{p_n}{q_n}.$$

Diese Gleichungen genügen nämlich der Gleichgewichtsbedingung für jedes Doppelpaar in der Auflösung in Uebereinstimmung mit Gleichung (3) in § 3.

Werden nun die ursprünglichen Mengen der Stoffe durch

$$P,\ Q \qquad P_1,\ Q_1 \ldots P_n,\ Q_n$$

vorgestellt, so hat man:

$$\begin{aligned} p + q &= P + Q \\ p_1 + q_1 &= P_1 + Q_1 \\ &\ldots\ldots\ldots \\ &\ldots\ldots\ldots \\ p_n + q_n &= P_n + Q_n \\ p + p_1 + p_2 \ldots p_n &= P + P_1 + P_2 \ldots P_n \\ q + q_1 + q_2 \ldots q_n &= Q + Q_1 + Q_2 \ldots Q_n. \end{aligned}$$

Setzt man nun ausserdem:

$$\frac{p}{q} = z,$$

so hat man in Folge der Gleichung (16):

$$\frac{p_1}{q_1} = \frac{k}{k_1}z,$$

$$\frac{p_2}{q_2} = \frac{k}{k_2}z,$$

. . . . . .
. . . . . .

$$\frac{p_n}{q_n} = \frac{k}{k_n} z,$$

Ferner ist:

$$p + q = q(z + 1) = P + Q,$$

woraus:

$$q = \frac{P + Q}{1 + z}.$$

[97] Ebenso:

$$p_1 + q_1 = q_1\left(\frac{k}{k_1} z + 1\right) = P_1 + Q_1,$$

woraus:

$$q_1 = \frac{P_1 + Q_1}{1 + \frac{k}{k_1} z},$$

und in entsprechender Weise q_2, q_3 . . . q_n.

Hieraus folgt:

$$(17) \quad \frac{P+Q}{1+z} + \frac{P_1+Q_1}{1+\frac{k}{k_1}z} + \ldots + \frac{P_n+Q_n}{1+\frac{k}{k_n}z} = Q + Q_1 + \ldots Q_n.$$

Aus dieser Gleichung, die in Bezug auf z vom $(n+1)$sten Grade ist, findet man das unbekannte Verhältniss z. Mit Hülfe von z lassen sich q, q_1 . . . q_n, und daraus endlich p, p_1 . . . p_n berechnen.

Obwohl keine Versuche vorliegen, an welchen man die Haltbarkeit dieser Theorie prüfen könnte, wollen wir doch, um die Anwendung derselben zu erläutern, mit Hülfe der Tabellen in § 3 einige Beispiele berechnen.

Erstes Beispiel.

Wie vertheilt sich 1 Aequivalent Natron zwischen 1 Aequivalent Salzsäure, 1 Aequivalent Schwefelsäure und 1 Aequivalent Oxalsäure?

Wir wollen annehmen, dass das ursprüngliche System, von welchem wir ausgehen, bestanden habe aus:

1 Salzsäure + 1 Schwefelsäure + 1 oxalsaures Natron.

Setzen wir nun:

A = Salzsäure,	B = Chlornatrium,
A_1 = Schwefelsäure,	B_1 = Schwefelsaures Natron,
A_2 = Oxalsäure,	B_2 = Oxalsaures Natron,

so ist:

$$P = 1, \quad P_1 = 1, \quad P_2 = 0,$$
$$Q = 0, \quad Q_1 = 0, \quad Q_2 = 1.$$

Aus Tab. I in § 3 ist zu entnehmen:

$$k = 1, \quad k_1 = 0{,}25, \quad k_2 = 0{,}0676.$$

Die Gleichung (17) ergiebt dann:

[98] $$\frac{1}{1+z} + \frac{1}{1+4\cdot z} + \frac{1}{1+14{,}8\cdot z} = 1.$$

Diese Gleichung des dritten Grades wird am leichtesten durch Versuche mit verschiedenen Werthen von z aufgelöst. Annähernd findet man $z = 0{,}62$; und daraus folgt, dass im Gleichgewichtszustande das Aequivalentverhältniss der Stoffe sich so gestaltet:

Chlornatrium	$q = 0{,}62$
Schwefelsaures Natron	$q_1 = 0{,}29$
Oxalsaures Natron	$q_2 = 0{,}10$
Salzsäure	$p = 0{,}38$
Schwefelsäure	$p_1 = 0{,}71$
Oxalsäure	$p_2 = 0{,}90$

Zweites Beispiel.

Wie vertheilt sich 1 Aequivalent Salzsäure und 1 Aequivalent Schwefelsäure zwischen $\frac{1}{2}$ Aequivalent Natron und $\frac{1}{2}$ Aequivalent Magnesia.

Als ursprüngliches System möge hier gelten:

$\frac{1}{2}$ Salzsäure + $\frac{1}{2}$ Chlornatrium + $\frac{1}{2}$ Schwefelsäure + $\frac{1}{2}$ schwefelsaure Magnesia.

Sei nun:

A = Salzsäure,	B = Schwefelsäure,
A_1 = Chlornatrium,	B_1 = Schwefelsaures Natron,
A_2 = Chlormagnesium,	B_2 = Schwefelsaure Magnesia,

so ist:

$$P = \tfrac{1}{2}, \quad P_1 = \tfrac{1}{2}, \quad P_2 = 0,$$
$$Q = \tfrac{1}{2}, \quad Q_1 = 0, \quad Q_2 = \tfrac{1}{2}.$$

Nach Tab. I in § 3 ist: $\frac{k}{k_1} = 4.$

Nach Tab. IV ebendaselbst ist: $\frac{k_1}{k_2} = \frac{1}{2}.$

Aus beiden folgt: $\frac{k}{k_2} = 2.$

Die Gleichung (17) giebt also:

$$\frac{1}{1+z} + \frac{\frac{1}{2}}{1+4\cdot z} + \frac{\frac{1}{2}}{1+2\cdot z} = 1.$$

Hieraus findet man annäherungsweise $z = 0{,}6$, und darnach [99] folgende Aequivalentverhältnisse für den Gleichgewichtszustand:

Schwefelsäure	$q = 0{,}63$
Schwefelsaures Natron	$q_1 = 0{,}15$
Schwefelsaure Magnesia	$q_2 = 0{,}23$
Salzsäure	$p = 0{,}37$
Chlornatrium	$p_1 = 0{,}35$
Chlormagnesium	$p_2 = 0{,}27.$

§ 7.

System, bestehend aus zwei unauflöslichen Stoffen und einer willkürlichen Anzahl auflöslicher Stoffe.

Benutzen wir dieselben Bezeichnungen, wie in § 6, so erhalten wir dieselbe Gleichgewichtsbedingung:

$$k\frac{p}{q} = k_1\frac{p_1}{q_1} = k_2\frac{p_2}{q_2} = \ldots k_n\frac{p_n}{q_n}.$$

Seien A und B die beiden unauflöslichen Stoffe, so sind ihre Massen p und q constant zu setzen. Das Verhältniss zwischen diesen beiden Massen nennen wir c, so dass also

$$\frac{p}{q} = c.$$

Setzen wir ausserdem noch zur Abkürzung:

$$c\frac{k}{k_1} = c_1$$

$$c\frac{k}{k_2} = c_2$$

. . . . . .

$$c\frac{k}{k_n} = c_n,$$

so erhalten wir die Gleichgewichtsgleichungen:

$$(18) \quad \begin{cases} \frac{p_1}{q_1} = c_1 \\ \frac{p_2}{q_2} = c_2 \\ \cdots\cdots \\ \frac{p_n}{q_n} = c_n. \end{cases}$$

Alle diese Gleichungen entsprechen durchaus der Gleichung (10) des § 4, und wir ziehen daraus den Schluss, dass jedes Paar der auflöslichen Stoffe sich mit dem unauflöslichen [**100**] Paare umsetzt, unabhängig davon, welche Stoffe sonst noch in der Auflösung zugegen sein mögen.

Beispiel.

A = Schwefelsaurer Baryt,	B = Kohlensaurer Baryt,
A_1 = Schwefelsaures Kali,	B_1 = Kohlensaures Kali,
A_2 = Schwefelsaures Natron,	B_2 = Kohlensaures Natron.

Die Umsetzungen, welche in einem derartigen System stattfinden, können nach den im Beispiele zu § 4 angegebenen Regeln berechnet werden. Man vertheilt die Kalimenge so, dass im Gleichgewichtszustande $\frac{4}{5}$ kohlensaures Kali und $\frac{1}{5}$ schwefelsaures Kali vorhanden ist, und ebenso die Natronmenge so, dass $\frac{5}{6}$ derselben als kohlensaures und $\frac{1}{6}$ derselben als schwefelsaures Natron auftritt.

Man kann aber auch die Gleichung (11) anwenden. Bezeichnet x die Menge schwefelsauren Kalis, die in kohlensaures Kali umgesetzt wird, und y die Menge von schwefel-

saurem Natron, die in kohlensaures Natron umgesetzt wird, so hat man:

$$x = \frac{P_1 - c_1 Q_1}{1 + c_1},$$

$$y = \frac{P_2 - c_2 Q_2}{1 + c_2}.$$

Die Summe $x + y$ vergegenwärtigt dann die Menge kohlensauren Baryts, die in schwefelsauren Baryt umgesetzt wird. Wird dieser Werth von $x + y$ negativ, so hat das zu bedeuten, dass die entsprechende Menge schwefelsauren Baryts in kohlensauren umgewandelt ist.

$$c_1 = \tfrac{1}{4}; \quad c_2 = \tfrac{1}{5}.$$

Ursprüngliche Menge des				Schwefelsaurer Baryt umgesetzt in kohlensauren Baryt.	
schwefels. Kalis. P_1	kohlens. Kalis. Q_1	schwefels. Natrons. P_2	kohlens. Natrons. Q_2	Beobachtet $x + y$	Berechnet $x + y$
0	0,5	0	0,5	0,164	0,183
0	1	0	1	0,367	0,367
0	0,5	0	3,5	0,735	0,683
0	1,5	0	2,5	0,702	0,717
0	2	0,25	0	0,187	0,192

[101] § 8.

System, bestehend aus auflöslichen und gasförmigen Stoffen, welche letztere in der Auflösung absorbirt sind.

Wenn ein gasförmiger Stoff absorbirt in einer Flüssigkeit enthalten ist, kann man annehmen, dass seine active Masse der ganzen, in der Flüssigkeit gegenwärtigen Menge desselben proportional ist, und dass demgemäss auch dieselben Formeln hier in Anwendung gebracht werden dürfen, welche für auflösliche Stoffe gelten.

Beispiel.

A = Chlor, A_1 = Salzsäure,
B = Sauerstoff, B_1 = Wasser.

Wir haben einige Versuche angestellt, in welchen wir in Wasser absorbirtes Chlorgas der Einwirkung des Lichtes aussetzten, und die gebildete Salzsäuremenge bestimmten. Da indessen die Auflösung eine gewisse Menge Sauerstoff enthält, welche sich nicht genügend ermitteln liess, haben die Versuche nicht so genaue Resultate ergeben, als wir gewünscht hätten. Doch dürften unsere Versuche immerhin für die Annahme sprechen, dass auch in diesem Falle die Theorie der Massenwirkung Geltung hat.

Von der ursprünglichen Chlormenge P seien x Theile umgesetzt, so dass also im Gleichgewichtszustande

$$\text{die Chlormenge } p = (1 - x) \cdot P.$$

Betrug die ursprüngliche Salzsäuremenge nP, so ist

$$\text{die Salzsäuremenge } p_1 = (n + x)P.$$

Da die Wassermenge bedeutend ist, kann ihre Masse Q während der Dauer der Reaction als constant angesehen werden, und wir haben also:

$$\text{die Wassermenge } q_1 = Q_1.$$

Ist endlich die ursprüngliche Sauerstoffmenge mQ_1, so ist im Gleichgewichtszustande:

$$\text{die Sauerstoffmenge } q = mQ_1 + xP.$$

Die Gleichgewichtsbedingung wird also nach § 3:

[102] $$\frac{k(1-x)P}{mQ_1+xP} = \frac{k_1(n+x)P}{Q_1}.$$

Bezeichnen wir nun das Verhältniss zwischen dem ursprünglichen Chlorgehalt und der Wassermenge $\frac{P}{Q_1}$ mit α, so ist:

$$\frac{1-x}{n+x} = \frac{k_1}{k}(m + \alpha x).$$

Erlaubt man sich ferner die Voraussetzung, dass αx klein ist im Verhältniss zu m, so kann man die rechte Seite der Gleichung als constant ansehen und schreiben:

$$\frac{1-x}{n+x} = c,$$

woraus man findet:

$$x = \frac{1 - cn}{1 + c}.$$

Aus dieser Formel ergeben sich folgende Folgerungen:

1) Ist die ursprüngliche Salzsäuremenge Null, so wird die umgesetzte Chlormenge x unabhängig sein von dem absoluten Chlorgehalt. Dies bestätigen die Versuche. „

2) Ist die ursprüngliche Salzsäuremenge gross, so kann x verschwinden oder sogar negativ werden, welches letztere hier eine Vermehrung des Chlorgehaltes bedeutet. Auch hierfür liefern die Versuche die Bestätigung.

Die Constante c hatte in unseren Versuchen ungefähr den Werth $\frac{1}{60}$. Hieraus lässt sich schliessen, dass keine Umsetzung stattfindet, wenn die Salzsäuremenge das 60fache der Chlormenge beträgt.

§ 9.

System, bestehend aus gasförmigen Stoffen, die durch Dissociation eines festen Stoffes entstanden.

Wir wollen einen festen Stoff ins Auge fassen, der sich als eine Additionsverbindung von der Form $\alpha A + \beta B + \gamma C$ ansehen lässt, so dass sich derselbe bei der Dissociation in α Molekeln A, in β Molekeln B und γ Molekeln C zerspaltet. Sei nun

$$\alpha + \beta + \gamma = n,$$

so spaltet sich somit der Stoff in n Molekeln.

[103] Ist die Menge der verschiedenen Bestandtheile bezüglich p, q und r, so wird die Geschwindigkeit, mit welcher die Bildung des festen Stoffes vor sich geht, ausgedrückt durch:

$$\varphi(ap)^{\alpha}(bq)^{\beta}(cr)^{\gamma},$$

oder wenn alle Coefficienten unter einem gemeinschaftlichen Coefficienten k zusammengefasst werden, durch:

$$kp^{\alpha}q^{\beta}r^{\gamma}.$$

Die Geschwindigkeit ψ, mit welcher die Dissociation von Statten geht, ist bei gleicher Temperatur immer dieselbe, da die active Masse des festen Körpers als constant angesehen werden kann. Im Gleichgewichtszustande muss die Geschwindigkeit, mit welcher die Dissociation fortschreitet, der

Geschwindigkeit gleich sein, mit welcher die Bildung des festen Körpers vor sich geht, und man wird mithin setzen dürfen:

$$k \cdot p^{\alpha} q^{\beta} r^{\gamma} = \psi.$$

Wird hier k auf die andere Seite hinübergebracht und berücksichtigt, dass sowohl k als ψ Functionen der Temperatur t vorstellen, so kann man schreiben:

$$p^{\alpha} q^{\beta} r^{\gamma} = f(t). \tag{19}$$

Wenn man nun voraussetzt, dass die Gase dem *Mariotte-Gay Lussac*'schen Gesetze folgen, und bedenkt, dass die Molekeln der verschiedenen Stoffe in gleichem Raume gleichen Druck ausüben, so kann man den erzielten Gasdruck π der Summe aller Molekeln proportional setzen, und hat also:

$$\pi = h(p + q + r),$$

wo h eine Grösse bezeichnet, die von der Temperatur abhängig ist.

In Folge der Zusammensetzung des Stoffes hat man:

$$\frac{p}{\alpha} = \frac{q}{\beta} = \frac{r}{\gamma} = \frac{p+q+r}{n}.$$

Hieraus findet man:

[104]

$$\left\{ \begin{array}{l} p = \frac{\alpha}{n} \frac{\pi}{h} \\ q = \frac{\beta}{n} \frac{\pi}{h} \\ r = \frac{\gamma}{n} \frac{\pi}{h} \end{array} \right. \tag{20}$$

Setzt man diese Werthe in die Gleichung (19) ein und bringt alle Coefficienten auf die rechte Seite hinüber, so kann man schreiben:

$$\pi^n = F(t). \tag{21}$$

Hiernach ist also der Schluss berechtigt, dass der Druck der gasförmigen Bestandtheile eine Function der Temperatur ist.

Geht die Dissociation in einem Raume vor sich, in welchem indifferente Gasarten, die auf den chemischen Process keinen Einfluss üben, zugegen sind, so bleiben doch die oben

stehenden Formeln gültig, nur dass π in diesem Falle den Partialdruck bezeichnen wird, der durch die aus der Dissociation herrührenden gasförmigen Bestandtheile hervorgebracht wird. Der Totaldruck ist gleich der Summe dieses Partialdruckes und des durch die indifferenten Gasarten ausgeübten Partialdruckes. Die Gleichung (21) zeigt also, dass die Dissociation eines festen Stoffes, wie dies die Versuche längst nachgewiesen haben, in Analogie mit der Verdampfung einer Flüssigkeit vor sich geht, indem π dem Maximum der Dampfspannung entspricht.

Wir haben oben vorausgesetzt, dass der feste Stoff aus drei Bestandtheilen A, B und C bestehe; es lassen sich indessen die gefundenen Formeln mit leichter Mühe so erweitern, dass dieselben für jede beliebige Anzahl von Bestandtheilen gelten. Ferner wurde oben davon ausgegangen, dass der feste Stoff sich bei der Dissociation nur in gasförmige Bestandtheile spaltete. Die Gleichungen behalten ihre Gültigkeit jedoch auch für den Fall, dass die Dissociation des festen Stoffes nicht nur die gasförmigen Bestandtheile A, B und C, sondern auch anderweitige feste Bestandtheile ergiebt. Diese festen Bestandtheile werden nämlich mit constanten Massen auftreten, deren Grösse freilich unbekannt [**105**] ist, die man aber als in den Coefficienten k eingehend sich denken kann.

Wir wollen nun den allgemeinsten Fall betrachten, wo die Dissociation des festen Stoffes in einem Raume vor sich geht, in welchem bereits gegebene Mengen der gasförmigen Bestandtheile A, B und C vorhanden sind. Im Gleichgewichtszustande werden die wirksamen Mengen der gasförmigen Stoffe den Summen aus den ursprünglich vorhandenen Mengen und aus den durch die Dissociation gebildeten Mengen gleich zu setzen sein. Bezeichnet man im Gleichgewichtszustande die Massen durch p', q' und r', so hat man in Folge der Gleichung (19):

$$p'^{\alpha} q'^{\beta} r'^{\gamma} = f(t).$$

Durch Division mittelst der Gleichung (19) ergiebt sich daraus:

$$\left(\frac{p'}{p}\right)^{\alpha}\left(\frac{q'}{q}\right)^{\beta}\left(\frac{r'}{r}\right)^{\gamma} = 1. \tag{22}$$

Um diese Gleichung bequemer anwenden zu können, müssen wir statt der Masse den Druck einführen. Wir nehmen dabei noch an, dass von den Stoffen A und B von vornherein die

Mengen p_0 und q_0 zugegen sind, während vom Stoffe C vor Beginn der Dissociation nichts vorhanden ist. Der durch p_0 und q_0 ausgeübte Druck betrage π_0, so ist:

$$\pi_0 = h(p_0 + q_0).$$

Der im Gleichgewichtszustande herrschende Druck, wie derselbe sich aus dem Zusammenwirken sämmtlicher gasförmigen Stoffe A, B und C ergiebt, sei dagegen π', so ist:

$$\pi' = h(p' + q' + r).$$

Nun ist aber:

$$\frac{p' - p_0}{\alpha} = \frac{q' - q_0}{\beta} = \frac{r}{\gamma} = \frac{p' + q' + r - (p_0 + q_0)}{n} = \frac{\pi' - \pi_0}{nh}.$$

Setzt man ferner:

$$\frac{p_0}{q_0} = \varepsilon,$$

so wird:

$$\pi_0 = h q_0 (1 + \varepsilon)$$

und

[106]

$$q_0 = \frac{\pi_0}{(1 + \varepsilon)h}$$

$$p_0 = \frac{\varepsilon \pi_0}{(1 + \varepsilon)h}.$$

Folglich erhält man:

$$p' = \frac{\varepsilon}{1 + \varepsilon} \frac{\pi_0}{h} + \frac{\alpha}{n} \frac{\pi' - \pi_0}{h}$$

$$q' = \frac{\varepsilon}{1 + \varepsilon} \frac{\pi_0}{h} + \frac{\beta}{n} \frac{\pi' - \pi_0}{h}$$

$$r' = \frac{\gamma}{n} \frac{\pi' - \pi_0}{h}.$$

Werden diese Grössen in die Gleichung (22) eingesetzt und gleichzeitig die Werthe für p, q und r aus der Gleichung (20) eingeführt, so erhält man:

$$\left(\frac{\varepsilon}{1 + \varepsilon} - \frac{n}{\alpha} \frac{\pi_0}{\pi} + \frac{\pi' - \pi_0}{\pi}\right)^{\alpha} \cdot \left(\frac{1}{1 + \varepsilon} \frac{n}{\beta} \frac{\pi_0}{\pi} + \frac{\pi' - \pi_0}{\pi}\right)^{\beta} \cdot \left(\frac{\pi' - \pi_0}{\pi}\right)^{\gamma} = 1.$$

Ein Beispiel für die Anwendbarkeit dieser Gleichung liefert das carbaminsaure Ammoniak, welches bei der Dissociation sich in 1 Mol. Kohlensäure und 2 Mol. Ammoniak zerlegt.

Sind die Versuche so eingerichtet, dass Kohlensäure im Ueberschuss vorhanden ist, so ist zu setzen:

$$A = 0, \quad B = \text{Kohlensäure}, \quad C = \text{Ammoniak}.$$
$$\alpha = 0, \quad \beta = 1, \quad \gamma = 2.$$

Ferner hat man $\varepsilon = 0$; und da $n = 3$, ergiebt sich:

$$\left(3\frac{\pi_0}{\pi} + \frac{\pi' - \pi_0}{\pi}\right)\left(\frac{\pi' - \pi_0}{\pi}\right)^2 = 1.$$

Ist dagegen Ammoniak im Ueberschuss vorhanden, so wird:

$$B = \text{Ammoniak}, \quad C = \text{Kohlensäure},$$
$$\beta = 2, \quad \gamma = 1,$$

und man erhält:

$$\left(\tfrac{2}{3}\frac{\pi_0}{\pi} + \frac{\pi' - \pi_0}{\pi}\right)^2\left(\frac{\pi' - \pi_0}{\pi}\right) = 1.$$

Diese Gleichungen sind in eben dieser Gestalt von *Horstmann* aufgestellt, und finden in seinen Versuchen ihre Bestätigung. (Siehe Ann. Chem. Pharm. **187.** 1877.)

[107] § 10.

System, ausschliesslich aus gasförmigen Stoffen bestehend.[28])

Betrachten wir ein Gas M, welches sich als eine Additionsverbindung $\alpha A + \beta B + \gamma C$ auffassen lässt, so wird bei der Dissociation eine Molekel von M in α Molekeln von A, β Molekeln von B und γ Molekeln von C zerfallen. Sei nun wieder $\alpha + \beta + \gamma = n$, so spaltet sich also eine Molekel der Verbindung in n Molekeln der Bestandtheile. Beträgt ferner die Menge der verschiedenen Bestandtheile in der Einheit des Volumen p, q und r, so wird, in Uebereinstimmung mit § 9, die Geschwindigkeit, mit welcher die Bildung der Verbindung von Statten geht, ausgedrückt durch:

$$k p^\alpha q^\beta r^\gamma.$$

Fassen wir nun zunächst einen speciellen Fall ins Auge, indem wir annehmen, dass nur eben gerade vollständige Dissociation *) eingetreten ist, wie sich dies für die verschiedenen Temperaturen durch Anwendung genügend niedrigen Druckes erreichen lässt.[29]) In diesem Falle ist es gleichgültig, ob die zusammengesetzte Verbindung M fest oder gasförmig ist, und die Gleichung (19) des § 9 kann also auch hier in Anwendung gebracht werden. Um den Gleichgewichtszustand in diesem Falle, wo also vollständige Dissociation eingetreten, uns genügend erklären zu können, werden wir uns nun vorstellen müssen, dass in jeder Zeiteinheit sich immer eine gewisse Menge der Verbindung aus den Bestandtheilen bildet, die sich aber sofort, und in derselben Zeit, aufs Neue wieder durch Dissociation in die Bestandtheile auflöst. Diese Menge können wir als eine Function der Temperatur ansehen, und bezeichnen wir dieselbe durch $F(t)$, so kann die Gleichung (19) des § 9 nun geschrieben werden:

$$k p^{\alpha} q^{\beta} r^{\gamma} = k' F(t).$$

Betrachten wir nun den allgemeinen Fall, wo sich neben den Mengen p, q und r der dissociirten Bestandtheile noch [**108**] die Menge P der zusammengesetzten Verbindung vorfindet, so wird, dem entsprechend, die active Masse der zusammengesetzten Verbindung im Gleichgewichtszustande gleich $P + F(t)$ zu setzen sein. Die Geschwindigkeit, mit welcher die Dissociation vor sich geht, wird demgemäss durch

$$k'(P + F(t))$$

auszudrücken sein, und die Gleichgewichtsgleichung lautet somit:

$$k p^{\alpha} q^{\beta} r^{\gamma} = k'(P + F(t)),$$

oder, wenn man das Verhältniss zwischen den Coefficienten einführt:

$$p^{\alpha} q^{\beta} r^{\gamma} = \varphi[P + F(t)]. \quad (23)$$ [29])

Ist die zusammengesetzte Verbindung eine feste, so kann die wirksame Menge P als constant angesehen werden. In solchem Falle lässt sich die rechte Seite der Gleichung (23)

*) Dieser Fall ist selbstverständlich ein Grenzfall. Wird die Grenze überschritten, so werden die Bestandtheile den gewöhnlichen Gesetzen folgen, die für Mischungen von Gasarten gelten.

als eine Function der Temperatur allein betrachten, so dass die Gleichung (23) mit der Gleichung (19) identisch wird. Ist dagegen die zusammengesetzte Verbindung eine gasförmige, so bezeichnet P diejenige Menge der Verbindung, die noch nicht dissociirt ist, und P wird alsdann dem Partialdruck dieses Restes proportional.

Die Gleichung (23) gilt in ihrer Allgemeinheit für alle Fälle, sowohl wenn einzelne der Bestandtheile im Ueberschuss vorhanden sind, als auch wenn fremde indifferente Gasarten zugegen sind. Im Nachfolgenden wollen wir, zur Verification der Formeln, nun noch ein paar specielle Fälle, für welche Versuche vorliegen, einer genaueren Behandlung unterwerfen.

a) Ursprünglich ist allein die zusammengesetzte Verbindung zugegen.

Wir nehmen an, dass nach Eintritt des Gleichgewichts die Menge der zusammengesetzten Verbindung P und ihr Partialdruck π betrage. Die dissociirten Bestandtheile betrachten wir als eine Gasmischung, deren Menge, in derselben Einheit, wie bei der Verbindung, ausgedrückt, P′ beträgt, während ihr Partialdruck π' ist. Wir haben dann:

[109]
$$\frac{p}{\alpha} = \frac{q}{\beta} = \frac{r}{\gamma} = \frac{p+q+r}{n} = P',$$
$$\pi = hP,$$
$$\pi' = h(p+q+r) = hnP'.$$

Werden nun die Grössen p, q, r und P in Gleichung (23), um von den Mengen zu den Partialdrucken überzugehen, durch die hier sich ergebenden Werthe ersetzt, so erhält man:

$$\pi'^n = C\varphi(\pi + hF(t)),$$

wo C die verschiedenen Coefficienten umfasst, die entweder constant sind oder von der Temperatur abhängen. Der Kürze wegen geben wir dieser Gleichung noch folgende Form:

(24)
$$\pi'^n = \psi(\pi + l),$$ [29]

wo ψ und l demgemäss von der Temperatur abhängig sind. Setzt man in dieser Gleichung $\pi = 0$, so erhält man den Grenzfall, in welchem die Dissociation gerade eben vollständig ist. Die Grösse l bezeichnet also den Partialdruck, welcher von der in der Zeiteinheit gebildeten Menge der Verbindung ausgeübt wird.

Wird der Dissociationsgrad oder die dissociirte Menge, in Theilen der ursprünglichen Menge ausgedrückt, durch z bezeichnet, so ist:

$$z = \frac{P'}{P + P'} = \frac{\pi'}{n\pi + \pi'}.$$

Wird ferner der Totaldruck durch S vorgestellt, so ist:

$$\pi + \pi' = S.$$

Aus diesen Gleichungen ergiebt sich:

$$z = \frac{\pi'}{nS - (n-1)\pi'},$$

$$\pi' = \frac{nz}{1 + (n-1)z} S.$$

Bezeichnet endlich d die physikalische Dichtigkeit der Verbindung, d' die Dichtigkeit der Mischung der Bestandtheile, und D die Dichtigkeit der gesammten Gasmischung, so hat man:

$$d : \frac{P}{\pi} = d' : \frac{P'}{\pi'} = D : \frac{P + P'}{\pi + \pi'}.$$

[**110**] Hieraus folgt:

$$d = n d' = D\frac{P + nP'}{P + P'} = D(1 + (n-1)z),$$

$$z = \frac{1}{n-1}\left(\frac{d}{D} - 1\right),$$

$$\pi' = \frac{n}{n-1}\left(1 - \frac{D}{d}\right) S.$$

Als Beispiel für die Anwendung obiger Formeln möge die Dissociation der Untersalpetersäure dienen. Versuche über dieselbe sind von *Deville* und *Troost**), sowie von *A. Naumann***) angestellt. Ausserdem sind zwei Versuche von den Verfassern dieser Abhandlung in folgender Weise ausgeführt. In einen mit Glashahn versehenen Kolben wurde Untersalpetersäure gefüllt; der Kolben wurde alsdann in einem Wasserbade einer constanten Temperatur ausgesetzt, während er gleichzeitig mit einer Wasserluftpumpe in Verbindung ge-

*) Jahresber. d. Chem. 1867, S. 177. — Compt. rend. 1875.
) Ber. Berl. chem. Ges. **10, 2045.

setzt war. In die Leitung war ein Regulator eingeschaltet, um den Druck im Kolben constant zu erhalten. Nachdem nun die Untersalpetersäure in Dampfform übergegangen und ein Theil des Dampfes ausgepumpt war, wurde der Hahn geschlossen und der Kolben gewogen.

Die Untersalpetersäure N_2O_4 spaltet sich bei der Dissociation in 2 Molekeln NO_2; es ist also hier $n = 2$. Die Gleichung (24) nimmt demgemäss folgende Gestalt an:

$$\pi'^2 = \psi(\pi + 1).^{29})$$

Wird hier

$$\pi = S - \pi'$$

eingesetzt, so findet man:

$$\pi' = -\frac{\psi}{2} + \sqrt{\psi\left(S + 1 + \frac{\psi}{4}\right)}.$$

Da sowohl ψ als 1 von der Temperatur abhängen, würde eine Reihe von Versuchen bei gleicher Temperatur und mit verschiedenem Druck (S) für die Verification der Formeln am bequemsten sein. Es liegen indessen nur wenig derartige correspondirende Versuche vor. Wir haben deshalb den [111] Weg eingeschlagen, dass wir zunächst aus sämmtlichen Versuchen ψ und 1 bestimmten. Innerhalb der bei den Versuchen in Betracht kommenden Temperaturintervalle kann 1 annähernd gleich 10 mm gesetzt werden. Die gefundenen Werthe von ψ wurden in einer Curve aufgezeichnet, und daraus durch graphische Interpolation die unten folgenden Werthe ermittelt. So kann man dann nun für eine gegebene Temperatur aus dem Druck S den Partialdruck π' berechnen, und mittelst des letzteren den Dissociationsgrad z ermitteln, da in Folge der entwickelten Formeln

$$z = \frac{\pi'}{2S - \pi'}.$$

Tabelle über ψ.

Temperat.	ψ	Temperat.	ψ	Temperat.	ψ
—5°	1,8	20°	53	45°	405
0	5,0	25	100	50	590
5	9,6	30	145	55	850
10	16	35	200	60	1200
15	29	40	280		

Berechnung correspondirender Versuche.

Temperat. t	Druck. S	ψ	Dissociationsgrad beob.	Dissociationsgrad berechn.	Bemerkungen.
57°	760 mm	990	0,49	0,50	*Deville* u. *Troost.*
57	407	990	0,64	0,63	Verfasser.
29,8	760	140	0,22	0,21	*D.* u. *T.*
29,8	395	140	0,28	0,29	Verf.
27	760	115	0,20	0,19	*D.* u. *T.*
27	35	115	0,99	0,98	*T.*
22,5	136,5	73	0,35	0,37	*Naumann.*
22,5	101	73	0,39	0,43	*N.*
20,8	153,5	59	0,29	0,31	*N.*
20	301	53	0,18	0,21	*N.*
18,5	136	44	0,30	0,29	*N.*
18	279	42	0,17	0,19	*N.*

[112] b) Einer der Bestandtheile ist im Ueberschuss vorhanden.

Nehmen wir an, der Stoff A sei im Ueberschuss vorhanden, seine Menge betrage p_0 und sein Partialdruck π_0, so ist:

$$\pi_0 = hp_0.$$

Die Gleichung (23) lässt sich dann schreiben:

$$(p_0 + p)^\alpha q^\beta r^\gamma = \varphi[P + F(t)].$$

Führen wir nun anstatt der Menge den Druck ein, indem wir für p, q, r und P die Gleichungen des vorigen Falles, für p_0 den eben gefundenen Werth benutzen, so erhalten wir:

$$(25) \qquad \left(\frac{n}{\alpha}\pi_0 + \pi'\right)^\alpha \pi'^{\beta+\gamma} = \psi(\pi + 1).$$

Der Totaldruck der Mischung ist:

$$S = \pi_0 + \pi' + \pi.$$

Als Beispiel für die Anwendung dieser Formeln wollen wir die Dissociation des Jodwasserstoffs betrachten, über welchen Versuche von *G. Lemoine**) vorliegen.

*) Ann. chim. phys. [5] **12**, 145.

Da 2 Volumen Jodwasserstoff bei der Dissociation 1 Volum Jod und 1 Volum Wasserstoff bilden, so erleidet die Dichtigkeit keine Veränderung, und folglich muss man in unseren Gleichungen setzen:

$$n = 1$$
$$\alpha = \beta = \tfrac{1}{2}.$$

Da der Jodwasserstoff sich nur in zwei Bestandtheile spaltet, fällt γ in den Gleichungen fort.

Ist keiner der Bestandtheile im Ueberschuss vorhanden, so gilt die Gleichung (24), welche dann folgende Gestalt annimmt:

$$\pi' = \psi(\pi + 1).$$

Wird hier der Totaldruck S eingeführt, so erhält man den Dissociationsgrad

$$z = \frac{\pi'}{S} = \frac{\psi}{1+\psi}\left(1 + \frac{1}{S}\right).$$

[113] *Lemoine* hat eine Reihe von Versuchen bei 440° unter verschiedenem Druck ausgeführt. Aus diesen leiten wir ab:

$$l = 0{,}05 \text{ Atmosphären.}$$
$$\psi = 0{,}316 \quad »$$

Hiernach ergiebt sich der Dissociationsgrad:

$$z = 0{,}24\left(1 + \frac{0{,}05}{S}\right).$$

Druck. S Atm.	Dissociationsgrad beobachtet.	berechnet.
4,5	0,24	0,242
2,3	0,255	0,246
1,0	0,26	0,252
0,5	0,25	0,264
0,2	0,29	0,300

Findet sich Wasserstoff im Ueberschuss, und gehen wir von der Voraussetzung aus, dass ursprünglich bloss Wasserstoff und Jod vorhanden waren, so wird es, weil der Druck in diesem Falle sich während der Dissociation nicht ändert,

sofort einleuchtend sein, dass der Druck π_1, welcher dem Wasserstoff allein zuzuschreiben ist, sich so ergeben muss:

$$\pi_1 = \pi + \tfrac{1}{2}(\pi' + \pi).$$

Der Druck, welcher vom Jod allein herrührt, wird $\frac{1}{2}(\pi' + \pi)$. Hieraus folgt, dass das Verhältniss zwischen der Jodmenge und der Wasserstoffmenge, welches wir mit ε bezeichnen, sein wird:

$$\varepsilon = \frac{\frac{1}{2}(\pi' + \pi)}{\pi_1} = \frac{\pi_1 - \pi_0}{\pi_1}.$$

Im Gleichgewichtszustande wird der Druck, der von der freien Wasserstoffmenge ausgeübt wird, betragen:

$$\pi_0 + \tfrac{1}{2}\pi'.$$

Bezeichnen wir das Verhältniss zwischen der freien Wasserstoffmenge und der ganzen Wasserstoffmenge mit x, so wird:

$$x = \frac{\pi_0 + \frac{1}{2}\pi'}{\pi_1} = 1 - \tfrac{1}{2}\frac{\pi}{\pi_1}.$$

Unter der Voraussetzung, dass der vom Wasserstoff [**114**] allein hervorgebrachte Druck π_1 und das Verhältniss ε gegeben sind, kann man die Grösse x berechnen. Wir haben nämlich:

$$\pi_0 = 2\pi_1 - S,$$
$$\pi' = S - \pi_0 - \pi = 2(S - \pi_1) - \pi.$$

Werden diese Werthe in die Gleichung (25) eingesetzt, so erhalten wir:

$$(2\pi_1 - \pi)^{\frac{1}{2}}(2(S - \pi_1) - \pi)^{\frac{1}{2}} = \psi(\pi + 1).$$

Dividirt man diese Gleichung durch π_1 und bemerkt, dass

$$\varepsilon = \frac{S - \pi_1}{\pi_1}$$

und

$$\frac{\pi}{\pi_1} = 2(1 - x),$$

so erhält man durch Einführung dieser Werthe eine quadratische Gleichung, aus welcher x bestimmt werden kann. Setzt man zur Abkürzung noch:

$$c = \frac{\varepsilon - 1 + \psi^2\left(2 + \frac{1}{\pi_1}\right)}{2(1 - \psi^2)}$$

und

$$f = \frac{\psi^2}{4(1-\psi^2)}\left(2 + \frac{1}{\pi_1}\right)^2,$$

so ist nämlich:

$$x = -c + \sqrt{c^2 + f}.$$

Mit Hülfe dieser Formel ist nachfolgende Reihe berechnet.

π_1 Atm.	ε	x beobachtet.	x berechnet.
2,20	1,000	0,240	0,242
2,33	0,784	0,350	0,345
2,33	0,527	0,547	0,519
2,31	0,258	0,774	0,751

Christiania, Januar 1879.

Anmerkungen.

Cato Maximilian Guldberg wurde am 11. August 1836 in Christiania geboren, verlebte seine Schulzeit in Fredriksstad (in Norwegen) und bezog 1854 seine Heimatsuniversität Christiania, woselbst er sich dem Studium der Mathematik und Naturwissenschaften widmete. 1859 absolvirte er das Amtsexamen, d. i. das Staatsexamen für Lehrer mathematischer und naturwissenschaftlicher Fächer und erlangte damit den Titel eines Realcandidaten.

Im selben Jahre gewann er die Goldmedaille des Kronprinzen für die Lösung der Universitätspreisaufgabe: »Ueber die Berührung von Kreisen« (Universitätsprogramm, I. Sem. 1861). Er erhielt darauf ein Reisestipendium, um sich im Ausland in seinen Fächern weiter zu bilden, und übernahm danach 1860 eine Anstellung als Lehrer an der königlich norwegischen Kriegsschule, zu welcher 1862 ein Lehrauftrag an der königlichen Militärhochschule hinzukam. In diese Zeit fallen die Arbeiten, die *Guldberg* gemeinsam mit *Waage* über die chemische Affinität ausführte. 1867 wurden die Untersuchungen in der Programmabhandlung zusammengefasst niedergelegt, gleichzeitig schied *Guldberg* aus dem Lehramt an der Kriegsschule und wurde Universitätsstipendiat (mit der Verpflichtung pro Woche eine Vorlesung zu halten und »sich weiter in seiner Wissenschaft auszubilden«), bis er 1869 zum Professor für angewandte Mathematik an der Universität ernannt wurde, als Nachfolger des bekannten Hydrodynamikers *Bjerknes*. 1877 wurde er von der Universität Upsala zum Ehrendoctor ernannt. Er war von 1863—1873 Redacteur der »Polyteknisk Tidsskrift« und lange Jahre Präses der Gesellschaft der Wissenschaften von Christiania.

Guldberg's Arbeiten sind, ähnlich den vorstehenden, meist aus dem Gebiete der Molekularphysik und die »Forhandlinger i Videnskabs-Selskabet i Christiania« enthalten zahlreiche

interessante Abhandlungen, deren Bekanntwerden den Fortschritt der Wissenschaft unzweifelhaft erheblich beschleunigt haben würde.

So gelten eine Reihe von Abhandlungen 1867, 1868 und 1869 dem noch heute ungelösten Problem der Ermittelung einer allgemeingültigen Zustandsgleichung für alle drei Aggregatzustände auf Grund molekularkinetischer Anschauungen. Er erwägt schon damals die Vergleichbarkeit der Siedetemperatur verschiedener Flüssigkeiten, für welche das *Kopp*'sche Gesetz der additiven Molekularvolumina gilt, und bezeichnet als »correspondirende« Temperaturen solche, die, vom absoluten Nullpunkt an gezählt, in constantem Verhältniss stehen (1869, S. 4). Die spätere Entdeckung, dass die Siedepunkte aller Flüssigkeiten der »reducirten Temperatur (nach *van der Waals*) $\frac{2}{3}$« nahe entsprechen, gehört bekanntlich ebenfalls *Guldberg* zu (Zeitschr. physik. Chem. 1890). Auch das Gesetz der constanten Siedepunktdifferenz homologer Verbindungen wird (1867, S. 167) aus einfachen theoretischen Erwägungen abgeleitet. Für die Flüssigkeiten müssen diese Untersuchungen als wichtige Vorläufer der *van der Waals*'schen Theorie gelten; ebenso sind für den festen Aggregatzustand wesentliche theoretische Betrachtungen angestellt worden, ohne deren Benutzung eine spätere Theorie desselben nicht denkbar sein dürfte (1867, S. 140 ff.), insbesondere sei auf eine interessante einfache Beziehung zwischen Elasticitätscoefficient, Ausdehnungscoefficient und Schmelzwärme der Metalle hingewiesen (1868, S. 28), die in bester Uebereinstimmung mit den Beobachtungen steht. In derselben Reihe von Arbeiten findet sich auch — wohl zum ersten Male — (1867, S. 142) die Zustandsgleichung der idealen Gase in der seit *van't Hoff* (1886) üblichen Form

$$pv = 2T$$

für 1 Mol. des Gases in kalorischem Maasse.

Weiter verdienen zwei Abhandlungen *Guldberg*'s von 1870, S. 1 und 1872, S. 136 ganz besonders hervorgehoben zu werden, in denen die Thermodynamik der Lösungen und der Dissociation sehr erschöpfend behandelt wird. In ersterer (1870) werden unter den Gesichtspunkten der verschiedenen möglichen Methoden zur Trennung von Lösungsmittel und Gelöstem durch Verdampfen oder Auskrystallisiren der einen oder anderen Componente die thermodynamischen Gesetze der Gefrierpunkts- und Dampfdruckerniedrigung und ihre gegenseitige Beziehung

entwickelt, ferner das Verhältniss von Löslichkeit und Lösungswärme, Löslichkeit und Druck, Verdünnungswärme und Dampfdruck, und schliesslich — also erheblich vor *Guthrie* (1875) — stellt *Guldberg* hier bereits eine Tabelle von Kryohydraten auf, die er theoretisch aus den Löslichkeits-Temperaturcurven (*Mulder*) einerseits, und den Gefrierpunkts-Concentrationscurven (*Rüdorff*) andererseits extrapolirend berechnet und als »charakteristische Verbindung«*) bezeichnet. Daher gebührt *Guldberg* nicht nur die Priorität der Entdeckung, sondern auch die der richtigen Auffassung der Kryohydrate. Der norwegisch geschriebenen Abhandlung folgt (1870, S. 38—43) ein Résumé in französischer Sprache.

In der Abhandlung von 1872 berechnet *Guldberg* aus der Aenderung der Dissociationsspannung mit der Temperatur die Dissociationswärme (oder die Wärmetönung der Wiedervereinigung der Dissociationsproducte) von Calciumcarbonat, Stickstoffdioxyd und Amylenbromhydrat. Bezüglich dieser Anwendung der Thermodynamik auf chemische Processe kommt allerdings *Horstmann* die Priorität zu, der bereits 1869 die entsprechende Berechnung für die Dissociation des Salmiaks anstellte.

Peter Waage wurde in Flekkefjord (Südnorwegen) am 29. Juni 1833 geboren. Im Jahre 1859 erhielt er für seine Abhandlung: »Die Theorie der Radicale der Sauerstoffsäuren« (Nyt Magazin for Naturvidenskaberne) die Goldmedaille des Kronprinzen. Am 11. Januar 1862 wurde er Professor der Chemie an der Universität Christiania und Director des chemischen Laboratoriums.

Ausser zahlreichen kleineren Arbeiten in den verschiedenen Gebieten der anorganischen, organischen und Mineralchemie hat *Waage* sich auch durch vielerlei Thätigkeit in gemeinnützigen Interessen auf chemischem Gebiet für seine Heimat und darüber hinaus verdient gemacht. An äusseren Anerkennungszeichen erhielt er die Mitgliedschaft der norwegischen Academie der Wissenschaften, die Würde eines Comthurs des St. Olafs-Orden, sowie die Mitgliedschaft der mineralogischen und der chemischen Gesellschaft in London und der litterarisch-

*) Verbindung wird hier in einem erweiterten Sinne gebraucht, unter den z. B. auch die Lösungen fallen, also die physikalischen Gemische nach moderner Bezeichnungsweise.

philosophischen Gesellschaft in Manchester. Auch er war, wie *Guldberg*, eine Zeit lang Redacteur der »Polyteknisk Tidsskrift«.

Die Zusammenarbeit dieser beiden Forscher zeitigte die in den oben abgedruckten Abhandlungen niedergelegte Theorie der chemischen Affinität, welche das feste und umfassende Fundament aller unserer heute geltenden Anschauungen geworden ist. Wie aus der ersten, norwegischen, Abhandlung hervor geht, entstammt eine wesentliche Anregung zu diesen Studien den Untersuchungen von *Berthelot* und *P. de St. Giles* über die Esterbildung. Der Antheil jedes der beiden Forscher an der Behandlung des Problems lässt sich mit einiger Wahrscheinlichkeit aus den von jedem vertretenen Lehrfächern entnehmen, soweit überhaupt bei einer gemeinsamen Arbeit von einer Scheidung der dem einzelnen zugehörigen Gedanken die Rede sein kann.

Die Differenz der hier ausgesprochenen Theorien von deren Vorläufern, also im wesentlichen derjenigen von *Berthollet* (siehe Klassiker Nr. 74), ist in der viel exacteren Art zu suchen, mit welcher die norwegischen Forscher das Problem angegriffen haben. Klar präcisirte und mathematisch formulirte Gedankengänge einerseits, und zielbewusst gewählte, mit bewunderungswürdiger Ausdauer durchgeführte umfassende Versuchsreihen andererseits sind hier vereint, um eine in sich völlig abgerundete Behandlung des Gegenstandes zu ergeben.

Aus den Ergebnissen der *Berthollet*'schen Betrachtungen wird der richtige Kern herausgeschält, indem die Mengen der reagirenden Stoffe, sowie ihr Aggregatzustand als maassgebende Factoren angenommen werden. *Guldberg* und *Waage* erkennen jedoch, dass nicht die absolute Menge, sondern ihr Verhältniss zum Volum die wirklich in Betracht kommende Grösse ist; sie führen für diese Menge in der Volumeinheit des reagirenden Systems die Bezeichnung der activen Masse ein, was mit dem Begriff der Concentration identisch ist. Bei nicht homogenen Reactionssystemen wird die Ansicht *Berthollet*'s, dass die heterogen anwesenden Stoffe der Reaction entzogen seien, dahin geändert, dass dieselben zwar dennoch an der Reaction theilnehmen, jedoch mit einer activen Masse, die sich nicht als das Verhältniss von absoluter Menge zu Volum darstellt, sondern mit zunächst unbekannter Masse.

Diese Masse ergiebt sich experimentell, wie bereits in der Programm-Abhandlung 1867 angedeutet, und in der 1879er deutlich constatirt wird, für feste Stoffe gegenüber einem flüssi-

gen oder gasförmigen Reactionssystem als constant. Dass diese constante Concentration ihrem Wesen nach die Sättigungsconcentration des Stoffes in der Reactionsphase bedeutet, ist hier noch nicht erkannt.

Einen noch viel entschiedeneren und förderlicheren Fortschritt gegenüber *Berthollet* haben aber *Guldberg* und *Waage* dadurch bewirkt, dass sie zunächst das chemische Gleichgewicht, dann aber auch die Reactionsgeschwindigkeit nach den klaren mathematischen Gesetzen der physikalischen Mechanik einheitlich auffassen lehrten, und damit auch die Formeln der chemischen Statik und Dynamik aus den Affinitätsconstanten und dem Gesetz der Massenwirkung allgemeingültig herleiteten. Für den einzelnen Fall der Inversion des Rohrzuckers war zwar das Gesetz der Reactionsgeschwindigkeit bereits 1850 von *Wilhelmy* (Klassiker Nr. 29) festgestellt worden, was übrigens *Guldberg* und *Waage* unbekannt geblieben war; doch abgesehen davon, dass die Allgemeingültigkeit damit noch unbewiesen, wenn auch vermuthet war, ist auch die Deduction dieses Gesetzes aus den allgemeinen Principien der Mechanik eine über diesen und andere Vorgänger hinausragende Leistung.

Die Veröffentlichung der ersten und zweiten Abhandlung 1864 und 1867 an Stellen, die der wissenschaftlichen Welt der »Culturländer« (wie die Scandinavier in übertriebener Bescheidenheit andere europäische Staaten, sich ausschliessend, bezeichnen) verhältnissmässig unzugänglich sind, dürfte die Ursache sein, dass die klassischen Untersuchungen *Guldberg*'s und *Waage*'s lange Zeit nicht die gebührende Aufmerksamkeit auf sich lenkten. Mehrfach, so von *van't Hoff*, *Horstmann* u. a., wurden später unabhängig von *Guldberg* und *Waage* wesentliche Theile der Theorien neu entdeckt. Erst die Abhandlung 1879 im Journal für pract. Chemie hat die Untersuchungen der norwegischen Forscher allgemeiner bekannt gemacht und sowohl ihrer Priorität, wie der Tragweite der neuen Ideen die verdiente Anerkennung verschafft.

Von ganz besonderem geschichtlichem Interesse erscheinen die Wandlungen, welche die neuen Anschauungen in den Händen ihrer Entdecker selbst erfahren haben. Die drei verschiedenen Stadien, welche die vorstehenden Abhandlungen von 1864, 1867 und 1879 repräsentiren, enthalten gemeinsam die angegebenen grundlegenden Fortschritte, nur ist in der mathematischen Formulirung ein sehr deutlicher Uebergang

von einer gewissen Complicirtheit, welche die Berücksichtigung möglicher secundärer Kräfte nothwendig ergiebt, zu immer grösserer Einfachheit, Klarheit und Anschaulichkeit zu constatiren, ein Uebergang, welcher mit dem Eindringen molekularkinetischer Anschauungen unverkennbar Hand in Hand geht.

Wenn heute die *Guldberg-Waage*'sche Theorie in einer vielleicht noch um ein Geringes einfacheren Form benutzt wird, als sie in der 1879er Abhandlung von den Autoren selbst niedergelegt ist, so soll damit nicht etwa gesagt sein, dass die hierin nicht berücksichtigten Factoren wirklich bedeutungslos seien; dieselben dürften vielmehr Berücksichtigung und eine erhöhte Bedeutung dann wiedergewinnen, wenn das verlockende Problem in Angriff genommen werden wird, welches *Guldberg* und *Waage* als den Leitstern ihrer Untersuchungen am Schluss der Programmabhandlung 1867 bezeichnen, nämlich die Untersuchung der Grösse der Affinitätscoefficienten in ihrer Abhängigkeit von der stofflichen Natur der reagirenden Körper.

Nachdem die *Guldberg-Waage*'sche Theorie in vollkommener Weise das erste Problem der Affinitätslehre gelöst hat, den Vorgang einer chemischen Reaction in allen seinen Stadien mathematisch formal zu beherrschen, giebt sie damit auch die Gewissheit, dass sie als Weg, der soweit zuverlässig geleitet hat, auch zu diesem Ziele nicht in die Irre führen wird.

Eine Modification des *Guldberg-Waage*'schen Gesetzes ist bisher nicht erfolgt, wenn man nicht die Aenderung in der Auffassung der Reactionen zwischen Elektrolyten dazu rechnen will, welche die Dissociationstheorie von *Arrhenius* mit sich gebracht hat. Dadurch wird jedoch die Gültigkeit des *Guldberg-Waage*'schen Gesetzes in nichts geändert. Nur sind die Reactionsgleichungen nunmehr, anders als früher geschehen, unter Berücksichtigung des chemischen Gleichgewichts zwischen Ionen und undissociirten Stoffen erweitert zu schreiben. Die daraus sich ergebenden Aenderungen gegenüber der früher gemachten Annahme, dass die active Masse der Elektrolyte einfach ihrer Concentration gleichzusetzen sei (also ohne Rücksicht auf den damals unbekannten Dissociationsgrad in Ionen und neutrale Molekeln), hat *Arrhenius* in Zeitschr. physik. Chem. **5**, 1 (1890) erörtert.

Bei Uebersetzung der norwegischen und französischen Abhandlung wurde darauf Gewicht gelegt, die Ausdrucksweise

mit der 1879er deutschen Abhandlung übereinstimmend wiederzugeben.

Zur Programmabhandlung 1867.

1) *Zu S.* [**1**] *11 u.* [**2**] *12.* S. Klassiker Nr. 74, S. 41.

2) *Zu S.* [**4**] *16.* Der Begriff der Wirkungssphäre, aus dem hier die Rolle des Volums in der activen Masse hergeleitet wird, ist eine der anschaulichen molekularkinetischen Vorstellungen, welche in der Arbeit von 1864 noch nicht sich vorfindet, jedoch der dortigen Aufstellung des Massenwirkungsgesetzes wohl auch schon zu Grunde gelegen haben mag.

3) *Zu S.* [**5**] *17. Wurtz*, Ann. Chem. Pharm. 1860.

4) *Zu S.* [**5**] *18.* Für die Dissociation des Salmiaks wird in der Abhandlung 1864 der Versuch von *Pebal*, Annalen der Chemie und Ph. **123**, S. 199 citirt.

5) *Zu S.* [**5**] *19.* In dieser Abhandlung werden die alten Formeln, also hier z. B. Wasser = HO gebraucht.

6) *Zu S.* [**7**] *22.* Hier wird bereits die active Masse fester Stoffe in Bezug auf das flüssige System als »wenigstens annähernd constant« angeführt, was als empirisches Resultat aus den Versuchsreihen im zweiten Theil dieser Abhandlung folgt.

7) *Zu S.* [**8**] *24.* Durch beliebig hohe Verdünnung kann man die Einwirkung reactionsfähiger Stoffe nach heutigen Anschauungen auch nur beliebig verlangsamen, aber theoretisch nicht gleich Null machen. Nach den kinetischen Vorstellungen können die Molekeln, trotzdem ihre mittlere gegenseitige Entfernung grösser als die Wirkungssphäre ist, in Folge ihrer Hin- und Herbewegung doch zu einem Bruchtheil innerhalb der Wirkungssphäre gelangen.

8) *Zu S.* [**8**] *24.* Der im Folgenden entwickelte Einfluss der fremden Stoffe, welcher die einfachen Affinitäten complicirt, wird in der Abhandlung von 1879 als für eine erste Annäherung unerheblich nicht berücksichtigt. S. Abhandlung 1879, S. [**79**] 134.

9) *Zu S.* [**9**] *u.* [**10**] *26—27.* (Vgl. Anm. 6). Man sieht, dass hier die Constanz der activen Masse eines Körpers, der nicht homogen in der reagirenden Phase enthalten ist, noch nicht als allgemeingültig erkannt ist.

Da die active Masse eines heterogenen Stoffes in der reagirenden Phase in Folge seiner constanten Löslichkeit constant ist, so sollte auch Schütteln die active Masse nicht ändern;

dass die Versuche dies dennoch andeuten, rührt offenbar daher, dass die in der Reactionsphase gelöst vorhandene geringe Menge des im übrigen heterogenen (z. B. festen) Stoffes durch die Reaction theilweise und zwar schneller verbraucht wird, als dass der heterogene Stoff die Sättigung dieser Phase — in Folge beschränkter Lösungsgeschwindigkeit — aufrecht erhalten könnte. Geht also die Reaction schnell im Vergleich zur Auflösung des heterogenen Körpers vor sich, so wird die Reactionsphase ungesättigt bleiben, d. h. die active Masse des heterogenen Körpers kleiner werden, als der constanten Sättigung entspricht. Durch Rühren oder Schütteln kann dann allerdings die Reactionsphase der Sättigung näher erhalten werden.

10) *Zu § 9 S. 30.* Die hier vorgeschlagene Annahme von Molekulargruppen dürfte man als eine Art Vorahnung der *Arrhenius'*schen Dissociationstheorie bezeichnen können. Für die streng kinetische Ableitung des Massenwirkungsgesetzes (s. *Nernst*, Theor. Chemie, 2. Aufl., S. 401, Stuttgart 1898) ist die Annahme von Gruppen unnöthig, um eine nicht momentan vollständige Reaction zu erklären.

11) *Zu § 10 S. 30.* Die Erwägungen darüber, welches die rationellste mathematische Form zur Berücksichtigung der Wirkung der »fremden Stoffe« sei, sind seitdem in suspenso geblieben, da diese Wirkungen (s. Anm. 8) unerheblich sind. Die scheinbare Nothwendigkeit, dieselben zu berücksichtigen, ergab wohl die Vernachlässigung der damals noch unbekannten Dissociationsverhältnisse der Elektrolyte. Eine complicirtere Formel mit mehreren frei wählbaren Coefficienten stellte dann die Beobachtungen trotz unzutreffender Wahl der Variabeln nämlich der activen Masse als Gesammtconcentration statt als Concentration der Ionen oder des undissociirten Antheils besser dar, als eine einfachere Formel.

12) *Zu S.* [**24**] *48.* Dies sonderbare Verhalten von Mischungen von Salzsäure und Essigsäure dürfte sich im wesentlichen daraus erklären, dass zunächst durch Zufügung von wenig Essigsäure die absolute Zahl von H-Ionen wächst, dann aber in Folge Aenderung des Lösungsmittels die Dissociation der Salzsäure geringer wird. Die anfängliche Abnahme der Reactionsgeschwindigkeit durch wenig Salzsäure ist durch die Versuche wohl nicht sicher bewiesen. Uebrigens sind diese complicirten Verhältnisse auch heute noch nicht theoretisch vollständig zu beurtheilen.

13) *Zu S.* [**54**] *94.* Aus der Kleinheit von α, β, γ, δ erkennt man schon hier, dass die Einwirkung der »fremden Stoffe« auf die Reactionsgeschwindigkeit gering ist gegenüber der Affinität der reagirenden Stoffe selbst.

14) *Zu S.* [**56**] *97.* sc. des I. Theils S. [**9**] 25, 26.

15) *Zu S.* [**59**] *101.* s. Anm. 9.

16) *ibid.* Unwesentliche Irrthümer des Originals sind hier verändert.

17) *Zu S.* [**64**] *109.* Nach der modernen Formelschreibweise Na_4SiO_4 und entsprechend S. [**65**] 111 K_4SiO_4 (Si = 28).

18) *Zu S.* [**74**] *123.* Die Schlussworte der Abhandlung, die das von den Forschern ins Auge gefasste Ziel kennzeichnen, zeigen, welches fundamentale Problem der Affinitätslehre auch heute noch seiner Lösung harrt.

Zur Abhandlung 1879.

19) *Zu S.* [**74**] *130.* Vergl. die Versuche von *Tammann* und *Nernst*, Zeitschr. physik. Chem. **9**, 1 (1892), woselbst auch die älteren Versuche hierüber citirt sind.

20) *Zu S.* [**74**] *131.* Eine Temperaturgrenze für eine Reaction wird heute wohl nicht mehr angenommen. Die Geschwindigkeit einer der beiden einander entgegenwirkenden Reactionen kann jedoch so klein gegen die andere (aber nicht Null) werden, dass dieselbe der anderen gegenüber nicht mehr merklich ist; demnach ist eine vollständige Dissociation, also ein Dissociationsgleichgewicht ohne Anwesenheit irgend einer Menge undissociirter Verbindung nicht realisirbar.

21) *Zu S.* [**78**] *134.* Hier tritt zum ersten Mal die der Anzahl reagirender gleichartiger Molekeln entsprechende Potenz der activen Masse auf, während die S. 5, 1864, angenommene Potenz keine einfache Bedeutung besass und 1867 gleich 1 gesetzt wurde.

22) *Zu S.* [**82**] *138.* s. Anm. 9.

23) *Zu S.* [**83**] *139.* $\alpha = \frac{325}{112} = \frac{Fe_2Cl_6}{Fe_2}$.

24) *Zu S.* [**84**] *140.* $\beta = \frac{325}{54} = \frac{Fe_2Cl_6}{3H_2O}$.

25) *Zu S.* [**84**] *140.* Im Widerspruch mit dem S. [**78**] 134 (Anm. 21) durchgeführten Princip, dass die active Masse gleichartiger reagirender Molekeln in die Potenz zu erheben ist,

welche die Anzahl derselben angiebt, wird hier die Gleichgewichtsgleichung so angesetzt, als wenn 1 Mol. Fe_2Cl_6 nicht mit $3H_2O$, sondern äquimolekular reagirte. Die p, q..-Werthe bezeichnen also, wie S. [**79**] 135 als einfacher — aber offenbar nicht correct — bestimmt wird, Aequivalente, während die kinetische Anschauung die Nothwendigkeit ergiebt, nach Molekeln zu rechnen. Die vorliegende Reaction verläuft (s. z. B. *Goodwin*, Ztschr. physik. Chem. **21**, 1. 1896) complicirter als hier angenommen. Die, wenn auch nicht befriedigende, so doch merkliche Annäherung zwischen Beobachtung und Berechnung dürfte daher rühren, dass sich die Reaction $FeCl_3 + HOH = FeOH^{\cdot\cdot} + H^{\cdot} + 3Cl'$ abspielt, also nicht $Fe_2Cl_6 + 3H_2O = Fe_2O_3 + 3HCl$, wie die Verff. annehmen, und wonach zum wenigsten die Concentration des Wassers und der Salzsäure zur 3. Potenz auftreten müssten.

26) *Zu S.* [**85**] *141.* Entstanden aus

$$M = \frac{\beta\left(10s - af - af\frac{12H_2O}{Fe_2Cl_6}\right)}{af}.$$

27) *Zu S.* [**89**] *u.* [**95**] *145 u. 151.* Hier erscheint das Volum der Reactionsphase als von Einfluss auf die active Masse unlöslicher Körper angenommen. Nach der Anschauung, dass die active Masse der constanten Löslichkeit entspricht, ist diese Annahme nicht zutreffend, vielmehr ist die active Masse eines unlöslichen Stoffes auch vom Volum der Reactionsphase unabhängig constant, sofern stets Sättigung besteht (vgl. Anm. 9).

28) *Zu § 10 S. 163.* »Die in § 10 benutzte Anschauungsweise hat ihr Vorbild in folgendem: Ein Cylinder enthält gesättigten Dampf und kochende Flüssigkeit. In jedem Augenblick condensirt sich ebensoviel Dampf, wie Flüssigkeit verdampft. Geht man nun zur Grenze und lässt die Flüssigkeitsmenge Null werden, so dass nur trockener gesättigter Dampf übrig ist, so liegt es nahe sich zu denken, dass Dampf sich condensirt, der jedoch ebenso schnell wieder verdampft.«

29) *Zu S.* [**108**] *164 ff.* »Wie von anderen Verfassern gezeigt, ist $F(t) = 0$ und in dem angeführten Beispiel ist $l = 0$ zu setzen. Es ergiebt sich in den Beispielen, dass l eine kleine Grösse ist, welche für die gewöhnlichen Werthe des Druckes keine Rolle spielt. Jedoch bei der Grenze ($z = 0{,}99$ in der untersten Tabelle S. [**111**] 168) ist l von Bedeutung. *Ostwald* hat in seinem Lehrbuch der

»allg. Chem. 2. Aufl. Bd. **2**, 2, S. 323 darauf aufmerksam ge»macht, und *Nernst* hat in seiner theoretischen Chemie S. 352 »dasselbe Beispiel mit $1 = 0$ berechnet.«

Die in » « gegebenen Anmerkungen 28) und 29) hat Herr Professor *Guldberg* selbst für diese Neuauflage übersandt. Einige völlig unwesentliche Druckfehler und Versehen der Originalabhandlungen sind mit Zustimmung der Herren Verfasser in der vorliegenden Ausgabe berichtigt worden.

Für ihr Interesse und mannigfache werthvolle Auskünfte, die vorliegender Neuauflage zu Gute gekommen sind, ist der Herausgeber den Herren Autoren zu grösstem Danke verpflichtet.

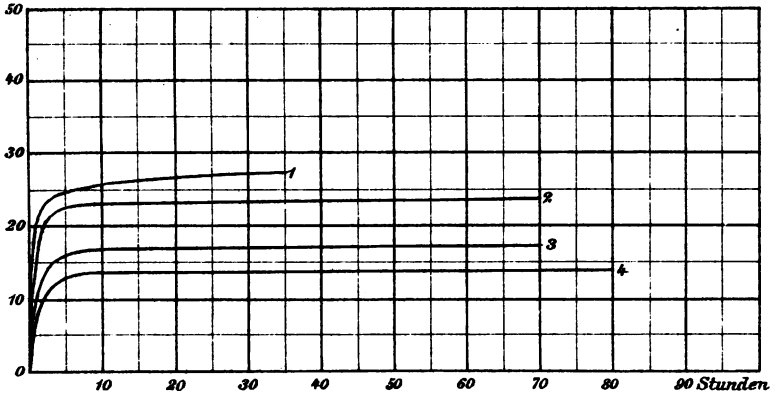
Göttingen, April 1898.

R. Abegg.

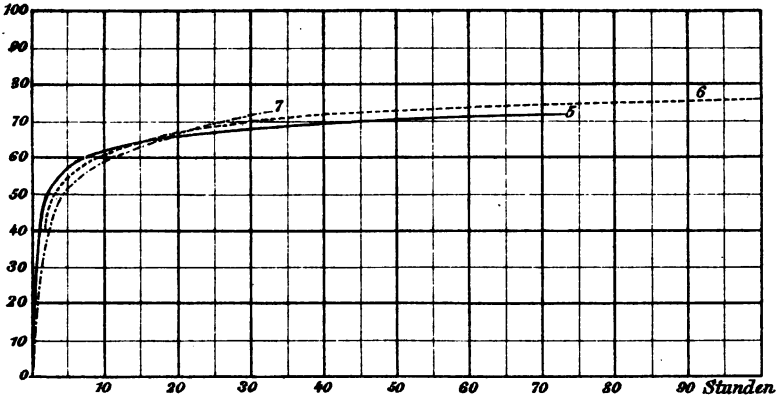
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

Einfluss der Zeit.

Baryumsulfat + Kaliumcarbonat bei 100°.

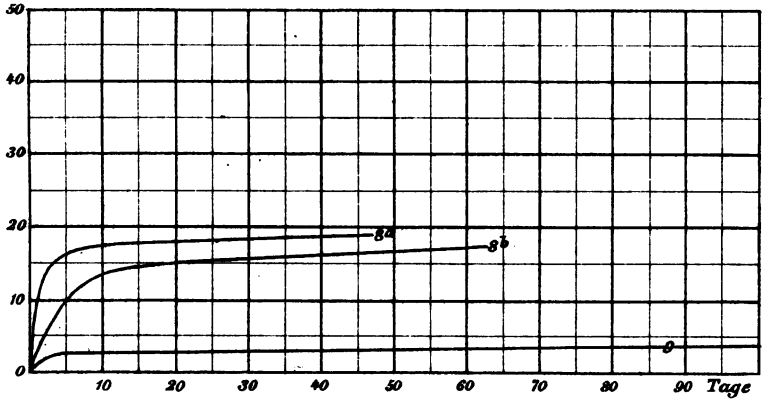


Baryumcarbonat + Kaliumsulfat bei 100°.

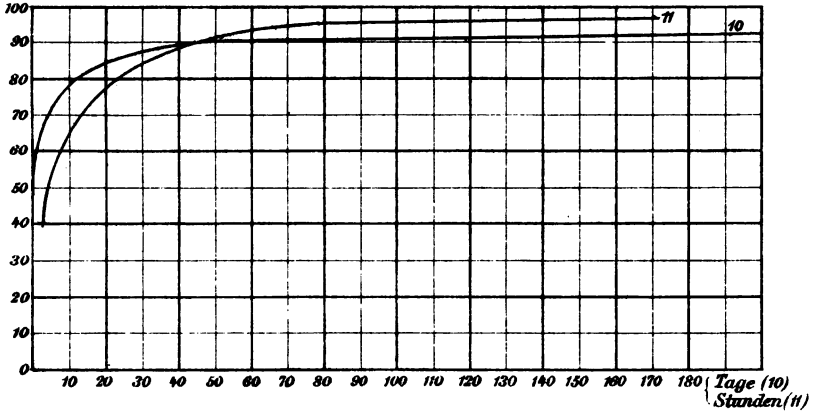


Einfluss der Zeit.

Baryumsulfat + Kaliumcarbonat bei 15° (8), bei 3° (9).

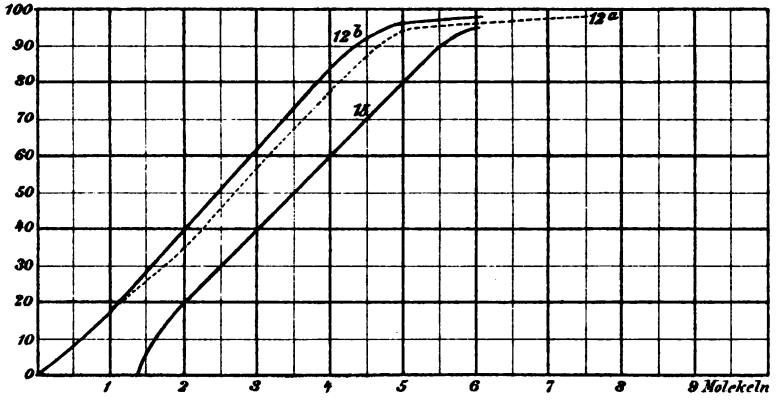


Baryumcarbonat + Kaliumsulfat bei 3° (10), bei 5° (11).

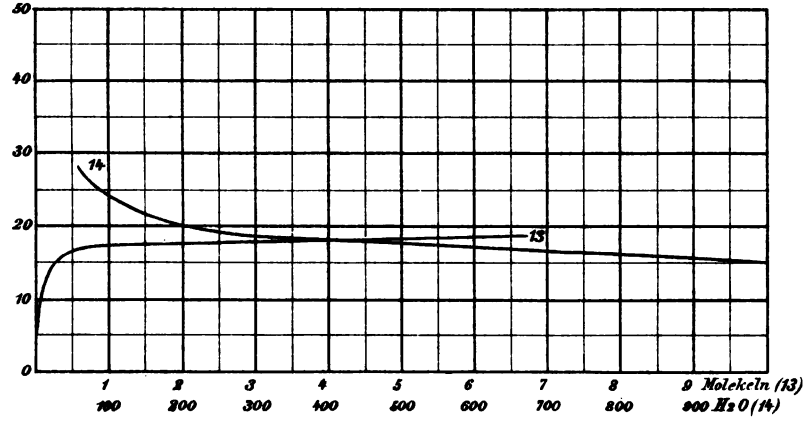


Einfluss der Massen.

Baryumsulfat + Kaliumcarbonat (12) + Kaliumsulfat (15) bei 100°.

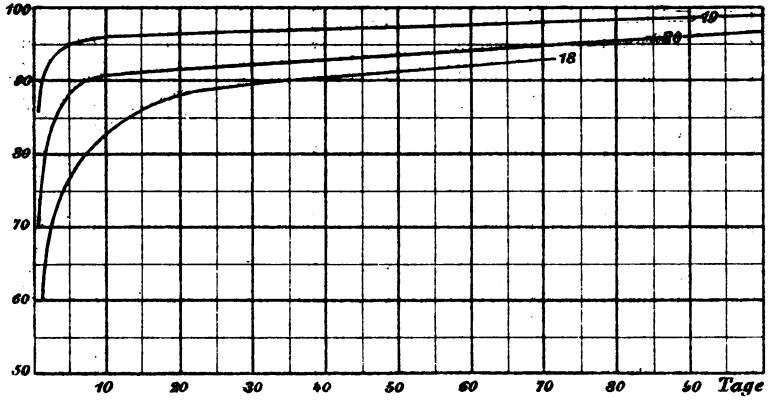


Baryumsulfat + Kaliumcarbonat bei 100°.



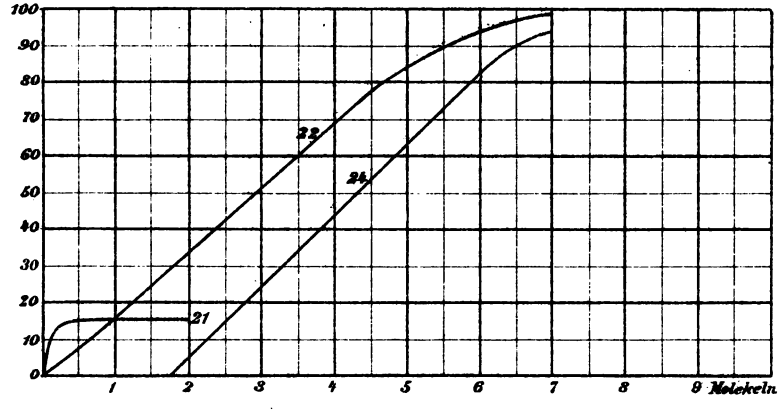
Einfluss der Zeit.

Baryumcarbonat + Natriumsulfat bei 4°.



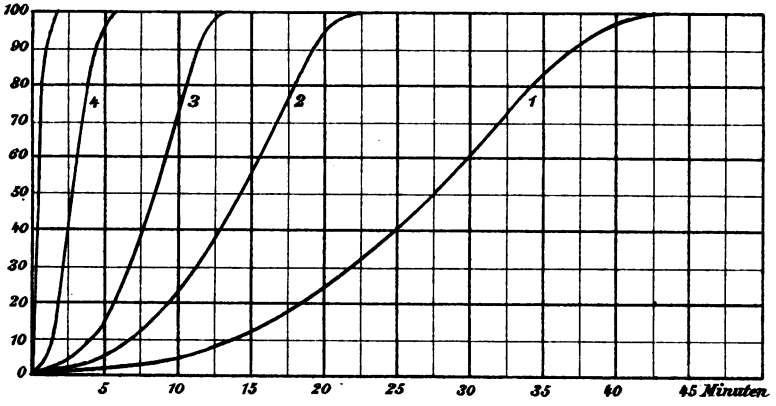
Einfluss der Massen.

Baryumsulfat + Natriumcarbonat (21 und 22) + Natriumsulfat (24) bei 100°.

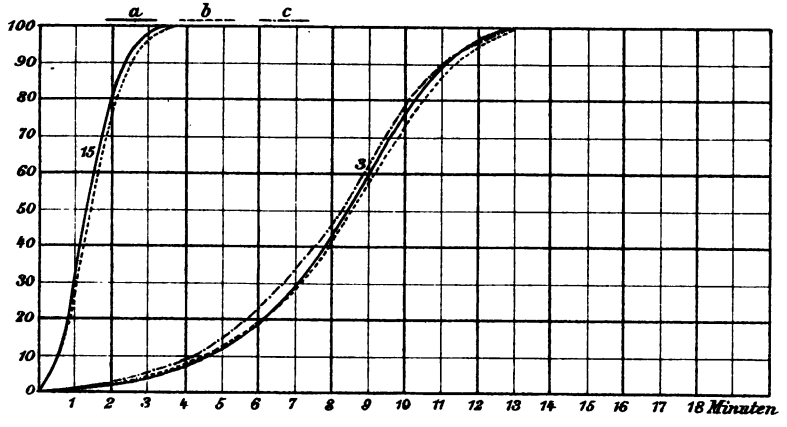


Einfluss der Zeit.

Zink + Salzsäure bei 18°.

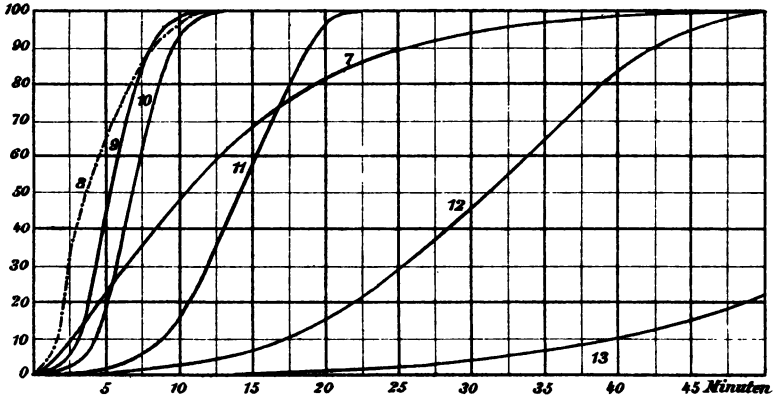


Bestimmung der Beobachtungsfehler.

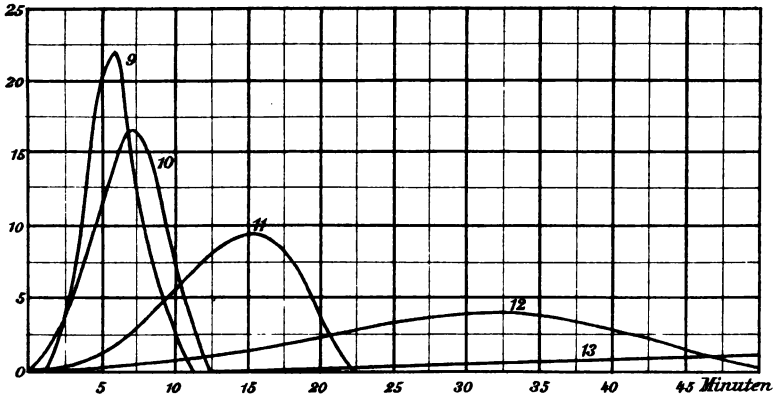


Einfluss der Zeit.

Zink + Schwefelsäure bei 18°.

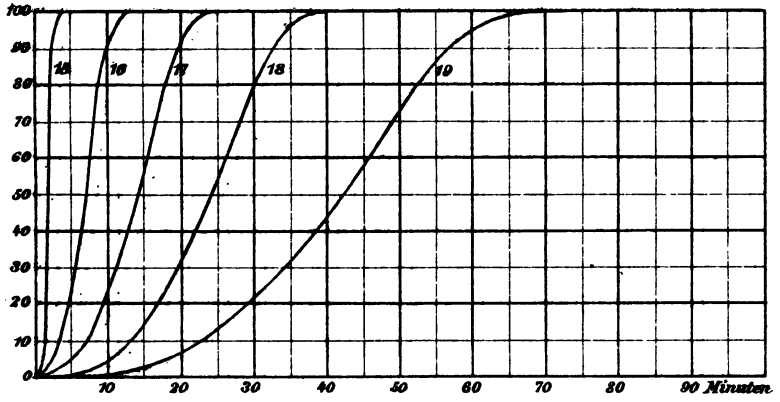


Graphische Darstellung der relativen Geschwindigkeit.

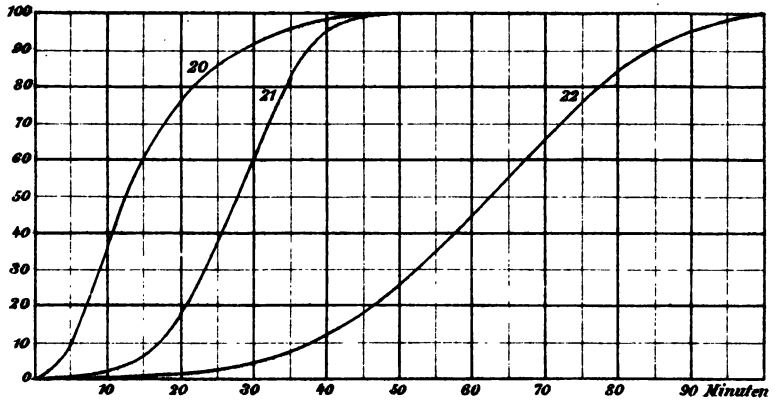


Einfluss der Zeit.

Zink + Salzsäure bei 0°.

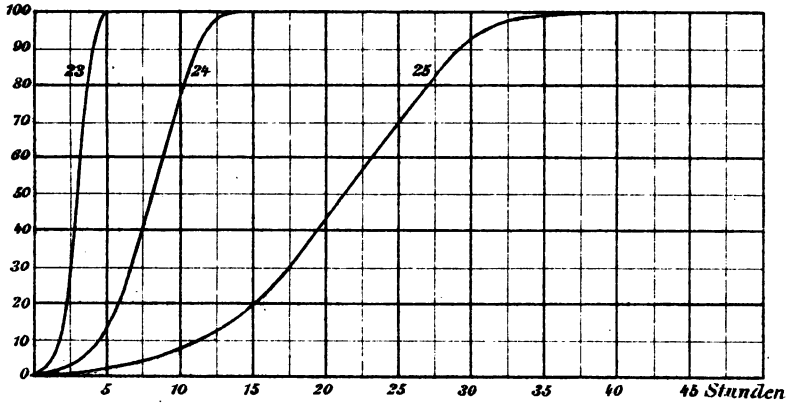


Zink + Schwefelsäure bei 0°.

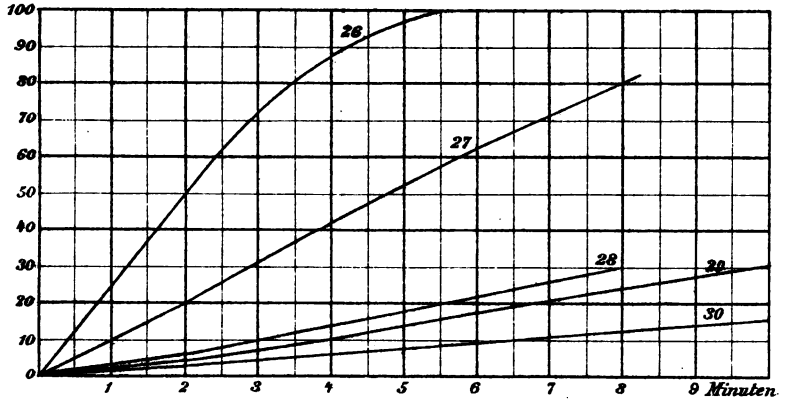


Einfluss der Zeit.

Zink + Schwefelsäure bei 35°.

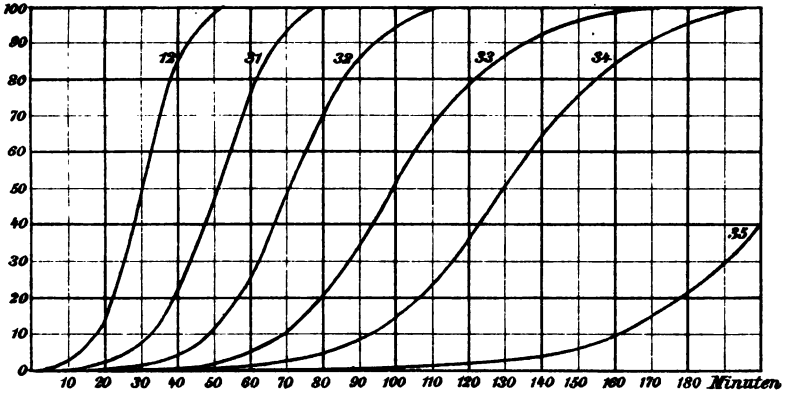


Eisen + Schwefelsäure bei 18°.

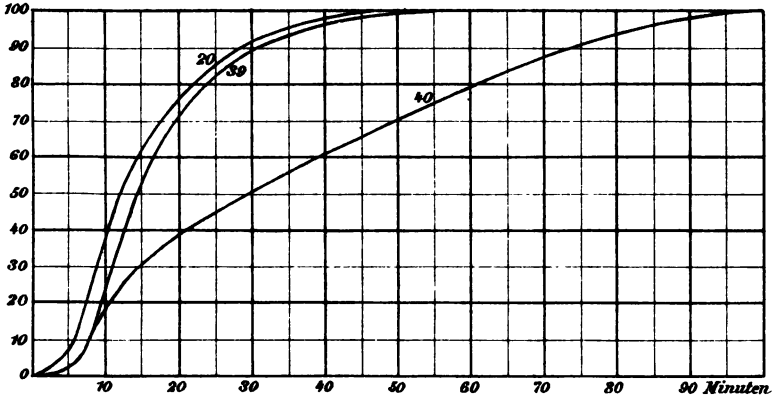


Einfluss der Zeit.

Zink + Schwefelsäure + Zinksulfat bei 18°.

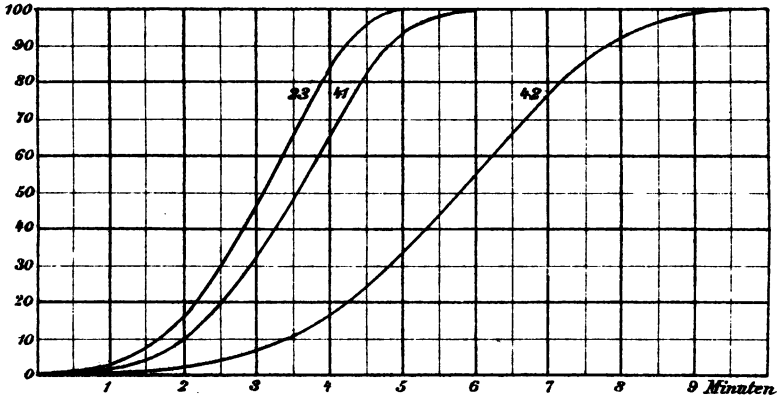


Zink + Schwefelsäure + Zinksulfat bei 0°.

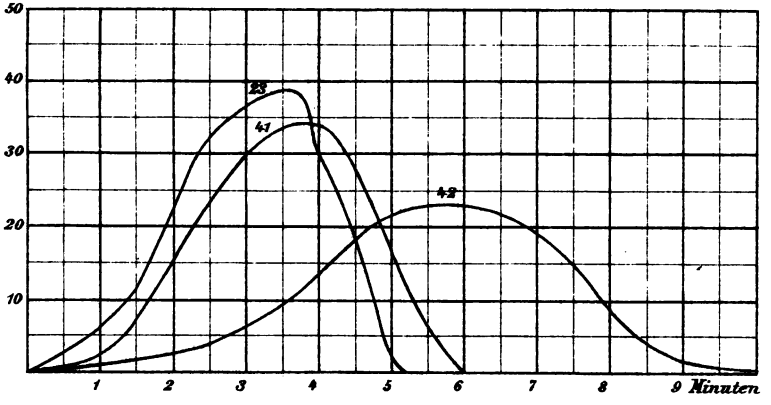


Einfluss der Zeit.

Zink + Schwefelsäure + Zinksulfat bei 35°.

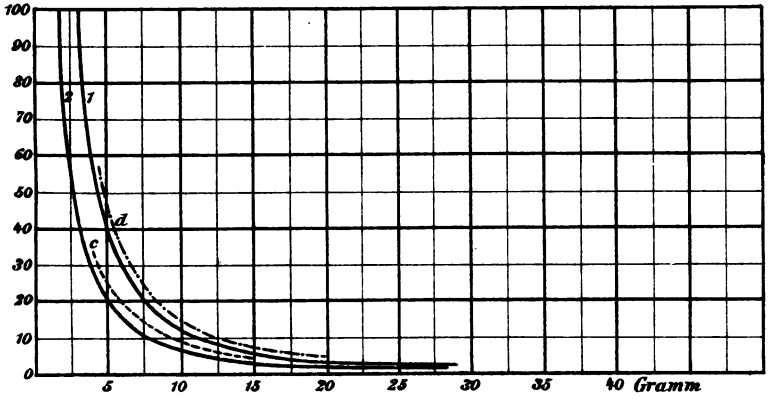


Graphische Darstellung der relativen Geschwindigkeit bei 35°.

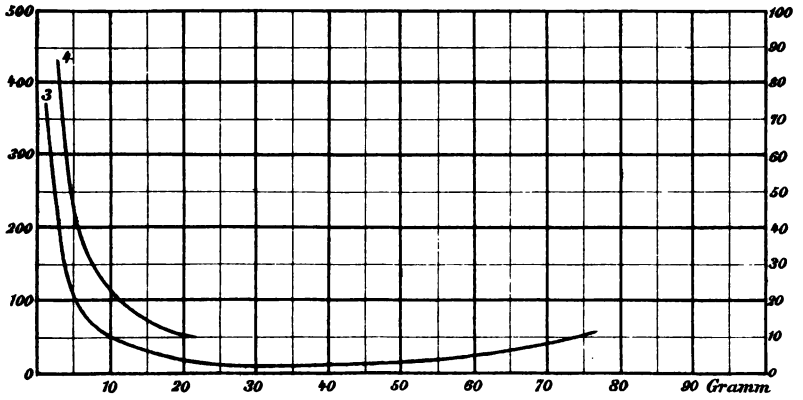


Einfluss der Säuremenge.

Zink + Salzsäure bei 18°.

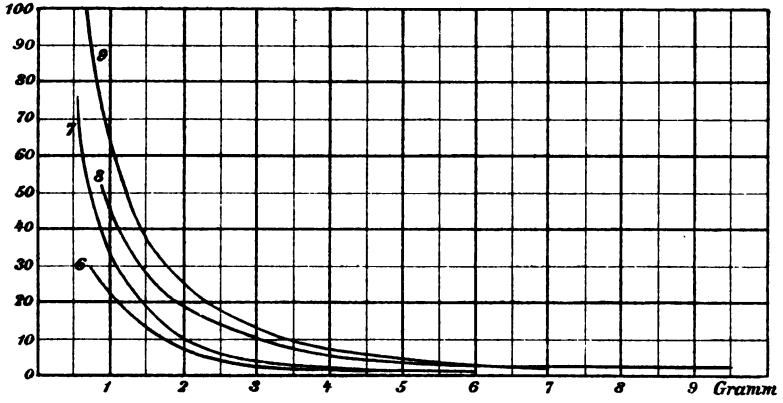


Zink + Schwefelsäure bei 18°.

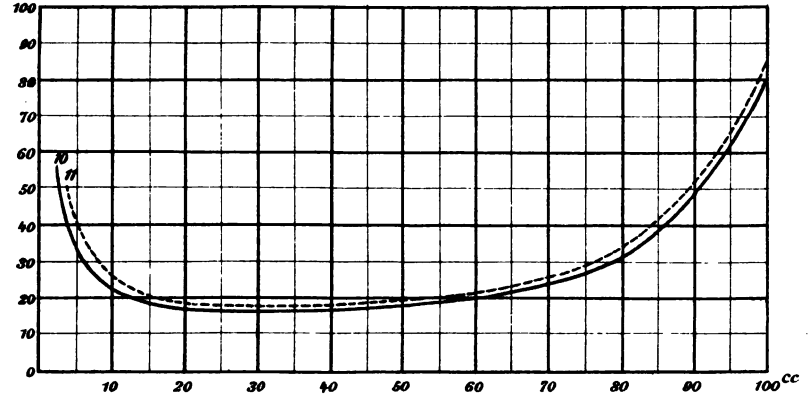


Einfluss der Säuremenge.

Magnesium + Salzsäure bei 18°.
Magnesium + Schwefelsäure bei 18°.

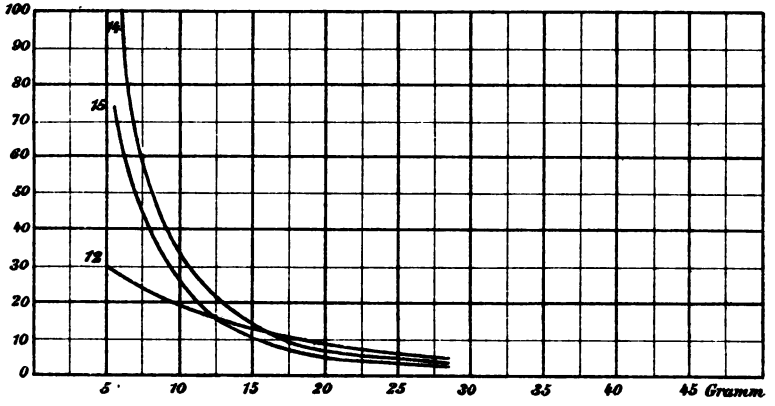


Magnesium + Essigsäure bei 18°.



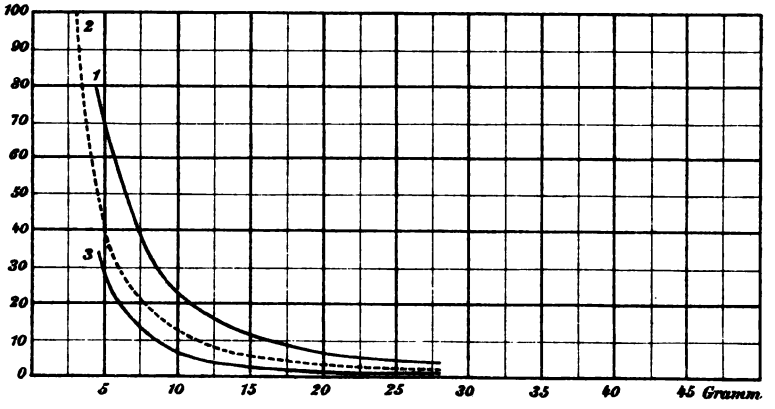
Einfluss der Säuremenge.

Eisen + Salzsäure bei 18°.
Aluminium + Salzsäure bei 18°.

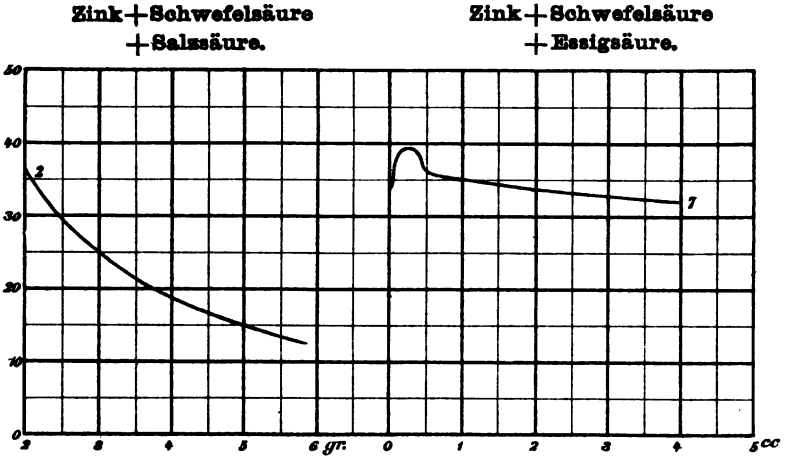


Einfluss der Temperatur.

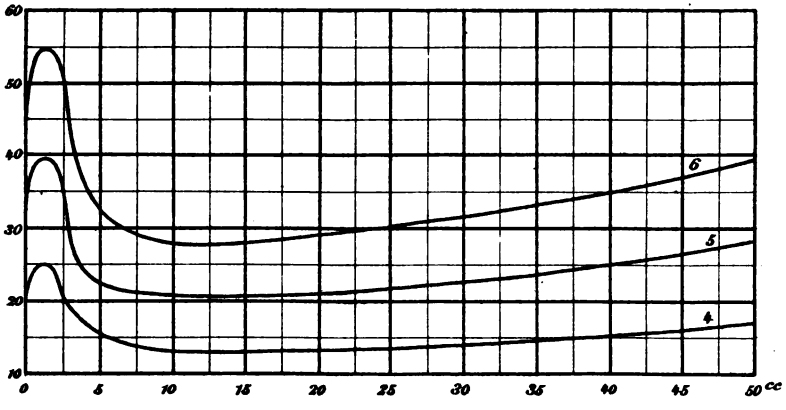
Zink + Salzsäure.



Einfluss eines Gemisches zweier Säuren.

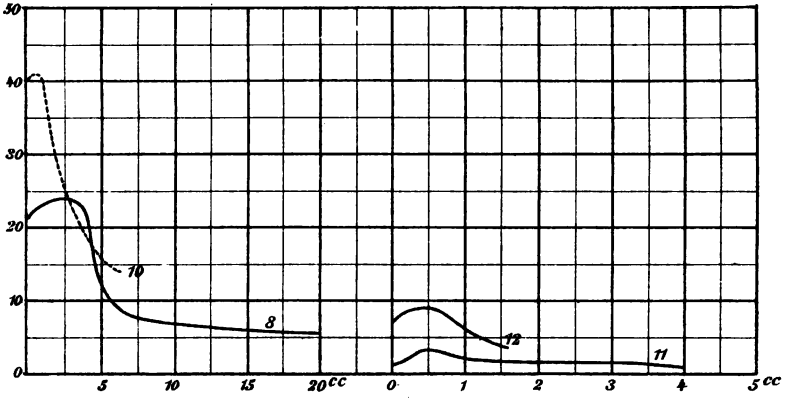


Zink + Salzsäure + Essigsäure bei 18°.



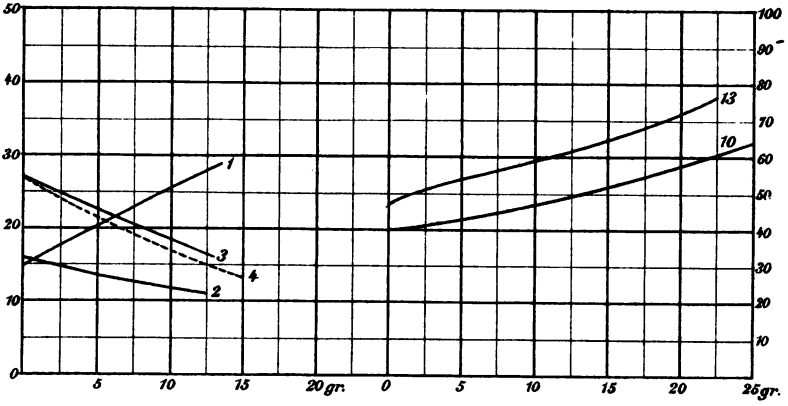
Einfluss eines Gemisches zweier Säuren.

Magnesium + Salzsäure + Essigsäure. **Magnesium + Schwefelsäure + Essigsäure.**



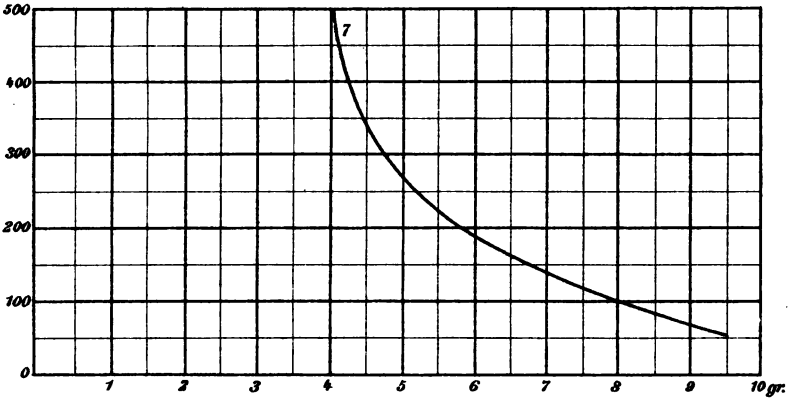
Einfluss der fremden Stoffe.

Zink + Salzsäure + X. **Magnesium + q + X.**

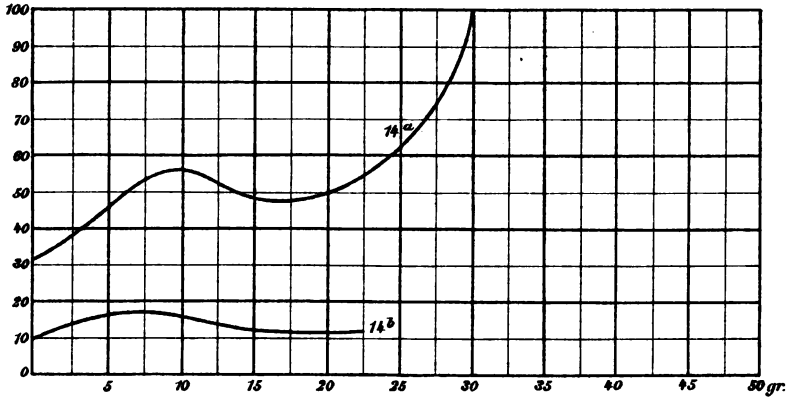


Einfluss der fremden Stoffe.

Zink + Schwefelsäure + Zinksulfat bei 18°.

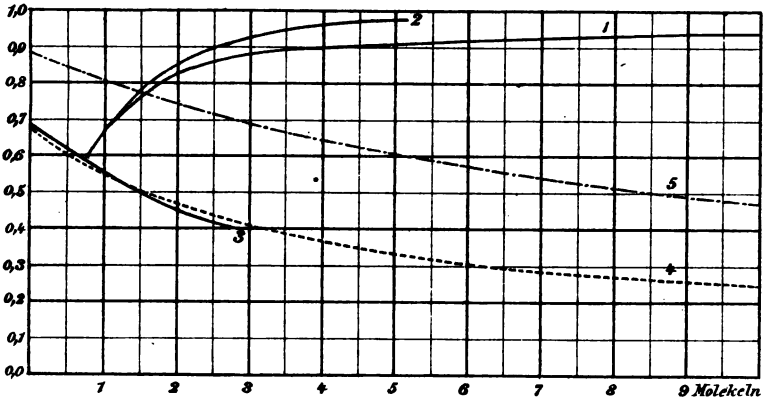


Zink + Salzsäure + Natriumacetat bei 18°

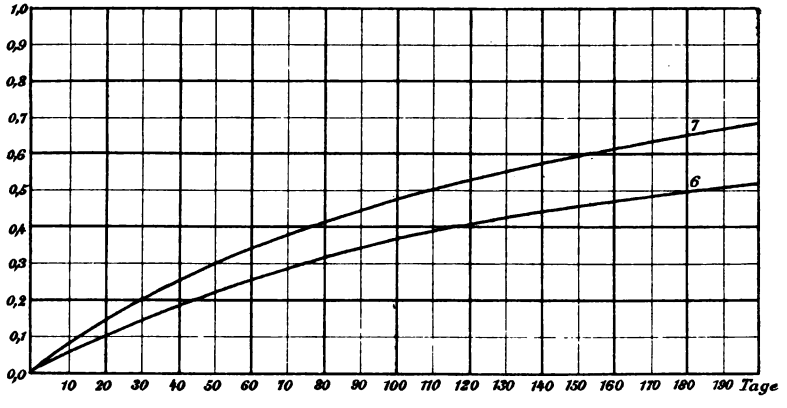


Bildung der Ester.

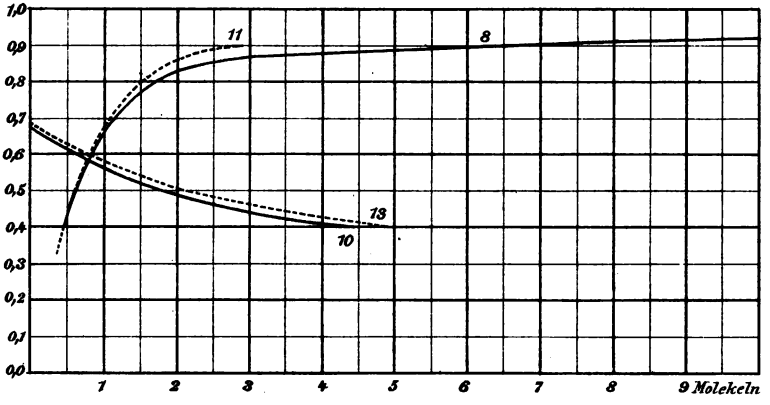
Einfluss der Massen.



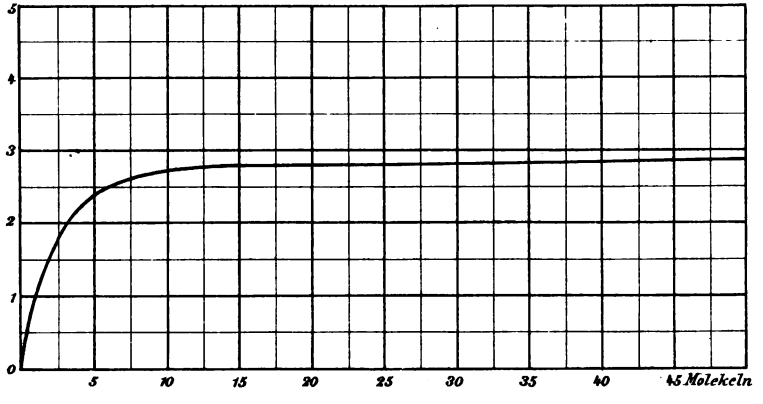
Einfluss der Zeit.



Bildung der Ester.



Kieselsäure + Natriumcarbonat.



'ED

81

THE BORROWER WILL BE CHARGED AN OVERDUE FEE IF THIS BOOK IS NOT RETURNED TO THE LIBRARY ON OR BEFORE THE LAST DATE STAMPED BELOW. NON-RECEIPT OF OVERDUE NOTICES DOES NOT EXEMPT THE BORROWER FROM OVERDUE FEES.

Chem 3000.79.3
Untersuchungen uber die chemischen
Widener Library
3 2044 080 591 795